UNIVERSITY OF HAWAII
MAY 1 '52

BAND 125 MÄRZ 1952 HEFT 3

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT

Organ für das Gesamtgebiet der wissenschaftlichen und technischen Kolloidchemie und Kolloidphysik und für die Veröffentlichungen der Kolloid-Gesellschaft

zur Zeit vereinigt mit den

KOLLOID-BEIHEFTEN

Herausgegeben von

LOTHAR HOCK MARBURG/LAHN

F. HORST MÜLLER MARBURG/LAHN

Patentteil: **J. REITSTÖTTER,** München

INHALT

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Åbo Akademie, Åbo/Finnland

Ekwall, P., Oberflächenchemische Studien der Reaktion zwischen Aluminiumionen und Fett- bzw. Harzsäuren (mit 12 Abb.) . . . 129

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule München

Scheibe, G. und R. Fauß, U.V.-Absorption bei Hochpolymeren (mit 9 Abb.) 139

Aus dem AEG-Röntgenlaboratorium, Berlin

Hosemann, R., Bestimmung der statistischen Strukturparameter der Mizellgitter hochmolekularer Faserstoffe (mit 6 Abb.) 149

Aus dem Bernhard-Nocht-Institut für Schiffs- und Tropenkrankheiten, Virusabteilung, Hamburg

Peters, D., Zerschäumungsanalyse als Hilfsmittel für die Charakterisierung löslicher Proteine, [Untersuchungen an Hämoglobin, Gelatine und Ovalbumin], (mit 13 Abb.) 157

Aus dem Kolloid-Laboratorium der Lehr-Anstalt für Allgemeine und Soziale Hygiene im Hygienischen Institut der Hansestadt Hamburg

Schultze, K., Über die Quellung fester Paraffine durch Einwirkung von Harnstoff (mit 3 Abb.) 168

Pupke, H., (Greifswald), Die mechanischen Vorgänge beim Streckspinnverfahren, [Abschließende Bemerkung zu den gleichgenannten Arbeiten von V. Elsässer u. G. Bozza], (mit 1 Abb.) 171

Wissenschaftliche Kurzberichte

Aus dem Institut für angewandte Mineralogie der Technischen Hochschule Wien

Balduin, H. und P. Wieden, Verfärbung von Aktivtonen bei Beladung mit organischen Dämpfen 173

Aus dem Physikalischen Institut der Philipps-Universität Marburg/L.

Mayer, A. und E. Vogt, Untersuchungen an Eisenamalgam zur Frage: Korngröße und Ferromagnetismus 174

Auerbach, R. (Berlin), Über kosmologische Dispersoidik 175

Berichtigung

Neudert, W., H. Röpke und J. Reitstötter, Über den Einfluß der Oberflächenspannung auf die Ausbildung des Randwinkels, Kolloid-Zeitschrift **125,** 35 (1952) 176

Bücherbesprechungen 176

Referate 179

Autorenregister 193

Sachregister 200

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

Mitarbeiter-Bedingungen:

Manuskripte werden von den Herausgebern und dem Verlag entgegengenommen. Originalbeiträge, wissenschaftliche Kurzberichte und Tagungsberichte werden an Herrn **Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn, Calvinstr. 14,** Buchbesprechungen, Referate, Sammelreferate und sonstige redaktionelle Mitteilungen an Herrn **Prof. Dr. L. Hock, Krofdorf b. Gießen,** Patentberichte an Herrn **Prof. Dr. Dr. J. Reitstötter, München 15, Pettenkoferstr. 21** erbeten.

Die Manuskripte müssen gut leserlich und einseitig mit Schreibmaschine geschrieben sein. Die Herausgeber bitten die Autoren, den **Text** bei Originalarbeiten präzis und kurz abzufassen, eine Wiederholung von schon veröffentlichten Tatsachen zu vermeiden — es genügt meist in wenigen Worten an solche Tatbestände zu erinnern und die Orte zum Nachlesen zu zitieren — die Arbeit klar zu gliedern, Ergebnisse entweder in Abbildungen oder in Tabellen zu bringen, für der Vollständigkeit halber notwendige, insbesondere versuchstechnische Einzelheiten sich des Kleindrucks zu bedienen und am Schluß eine kurze Zusammenfassung des Inhaltes zu geben. **Literaturangaben** sollen bei Zeitschriften nur Autorennamen, Bezeichnung der Zeitschrift, Bandzahl, Seite und Erscheinungsjahr, bei Büchern den Titel, Erscheinungsort und Jahreszahl enthalten.

Abbildungen müssen möglichst als klischierfähige Zeichnungen beigegeben sein, wobei die **Beschriftungen** mit weichem Bleistift einzutragen sind, so daß sie vom Verlagszeichner in passender Größe und gleichmäßig in die gezeichneten Kurven und Figuren eingetragen werden können. Abbildungen müssen Legenden haben. — Ganz besonders ist auf deutlichste Schreibung der **Formeln** zu achten, evtl. mit entsprechenden Hinweisen bei besonderen Buchstabenwünschen und fremden Buchstaben, z. B. griechischen Buchstaben und Indices.

Die Innehaltung dieser Vorschriften bedingt wesentlich verminderte Korrekturzeiten und -kosten. Bei Beiträgen aus Übersee sind sie unbedingtes Erfordernis, da zur Vermeidung langer Erscheinungsfristen die Korrektur hier von einem Beauftragten gelesen werden kann. Verlag und Herausgeber behalten sich im Falle der Nichterfüllung dieser Bedingung Rücksendung des Manuskriptes zur entsprechenden Überarbeitung an den Autor vor.

Wissenschaftliche Kurzberichte, die eine rasche Sicherung der Priorität in den einschlägigen Gebieten ermöglichen, sollen möglichst einen Umfang von 1 höchstens 2 Schreibmaschinenseiten besitzen und keine oder nur ganz wenige Abbildungen enthalten.

Der Inhalt aller Originalarbeiten und Kurzmitteilungen muß wesentlich Neues bringen und bisher unveröffentlicht sein.

Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor. Auch eine photomechanische Wiedergabe ist nur mit ausdrücklicher Genehmigung des Verlags gestattet.

Die Kosten für **nachträgliche Autorenkorrekturen** erreichen häufig ein für den Verlag untragbares Maß. Autorenkorrekturen-Kosten können nur bis zu einem Betrag von 10% der gesamten Satzkosten vom Verlag getragen werden. Es wird deshalb gebeten, nur wirklich satzfertige Manuskripte einzureichen.

Herausgeber und Verlag empfehlen im Interesse schnellster Verarbeitungsmöglichkeit der eingehenden Manuskripte die strikte Innehaltung der Mitarbeiter-Bedingungen.

Autoren von Originalarbeiten und Wissenschaftlichen Kurzberichten erhalten bis zu **75 Sonderdrucke** kostenlos, weitere Exemplare werden nur auf besonderen Wunsch und gegen Berechnung geliefert.

In jedem Falle wird der Eingang einer Arbeit sogleich bestätigt. Über die Annahme eines Manuskriptes zur Veröffentlichung wird dem Autor anschließend Mitteilung gemacht. Die Arbeiten gelangen im allgemeinen in der Reihenfolge des Eingangs zum Abdruck.

Geschäftliche Bedingungen:

Die Kolloid-Zeitschrift erscheint monatlich mit einem Heft im Umfang von durchschnittlich 4—5 Druckbogen, 3 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes DM 24,—. Im Jahr erscheinen 4—5 Bände. Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20 Prozent Ermäßigung. Die Zeitschrift ist durch alle Buchhandlungen des In- und Auslandes sowie direkt durch den Verlag zu beziehen. — Alle geschäftlichen Mitteilungen wegen Abonnement usw. werden an den **Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35,** Telefon 2966, erbeten. Ebenso wird gebeten, Bücher zur Besprechung an den Verlag einzusenden. Schriftverkehr betreffend Anzeigen ist direkt mit der **Anzeigenverwaltung Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a.M.-West,** Georg-Speyer-Straße 76, Fernruf 75036 (Postscheck Frankfurt a.M. 19383) zu führen.

Zahlungen für den Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, können auf nachstehende Konten geleistet werden Postscheckkonto Frankfurt/M. Nr. 95697, Hessische Bank Darmstadt 46626 oder Städt. Kreissparkasse Darmstadt 3169

Abkürzung des Titels dieser Zeitschrift für Literaturnachweise: Kolloid-Z.

KOLLOID-ZEITSCHRIFT

zur Zeit vereinigt mit den **Kolloid-Beiheften**

Band 125 | März 1952 | Heft 3

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Åbo Akademie, Åbo/Finnland

Oberflächenchemische Studien der Reaktion zwischen Aluminiumionen und Fett- bzw. Harzsäuren*)

Von Per Ekwall

Mit 12 Abbildungen

(Eingegangen am 5. November 1951)

Seit langem weiß man, daß die Eigenschaften bei Monoschichten von Fettsäuren stark abhängig von der Wasserstoffionen- und Metallionenkonzentration der unterliegenden Lösung sind. In letzter Zeit wurden diesbezügliche Untersuchungen von Schulman und seinen Mitarbeitern ausgeführt, und wir hatten gerade gestern auf dieser Tagung Gelegenheit, von Ergebnissen dieser interessanten Forschungen zu hören. Im Physikalisch-Chemischen Institut der Åbo Akademie haben wir seit 1948 mit oberflächenchemischen Methoden die Reaktion zwischen Fett- bzw. Harzsäuren und Aluminiumionen studiert[1][2]. Schon vorher hatten wir die p_H-Abhängigkeit der Fettsäuremonoschichten eingehend untersucht[2] und in den letzten Jahren haben wir auch die Harzsäuremonoschichten in dieser Hinsicht studiert[1][2][3][4]. Unsere Untersuchungen sind ganz unabhängig von denjenigen der Schulmanschen Schule ausgeführt worden. In vieler Hinsicht führen sie zu ähnlichen Resultaten, und die beiden Untersuchungsreihen scheinen einander zu ergänzen. Der Zweck unserer Forschungen war außer dem rein wissenschaftlichen, u. a. Licht auf einen technischen Prozeß, und zwar den der Harzleimung des Papiers, zu werfen. Ich will hier in gedrängter Form einiges über unsere Forschungsresultate berichten**).

Die p_H-Abhängigkeit der Eigenschaften von Myristinsäuremonoschichten

Wir benutzten eine selbstregistrierende Oberflächenwaage vom Wilhelmy-Typ in Anderssons, Ställberg-Stenhagens und Stenhagens Konstruktion. Abb. 1

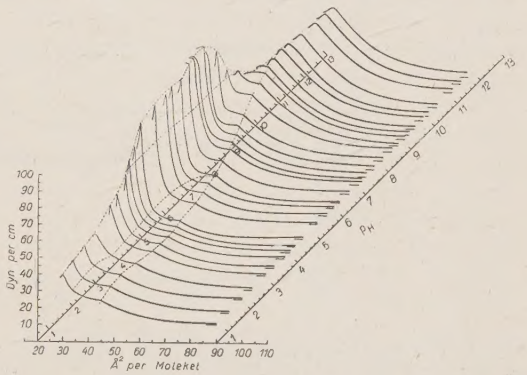


Abb. 1 Übersichtsdiagramm der Oberflächendruck-Flächen-Diagramme von Myristinsäuremonoschichten auf 3 m Natriumchloridlösung bei verschiedenem p_H. Rechtwinklige, parallele Raumkoordinaten, Oberflächendruck in dyn pro cm, Fläche pro Molekül in Å², p_H der Lösung (Ekwall, Groth und Lönegren)

zeigt eine Anzahl Oberflächendruck-Flächen-Kurven von Myristinsäure bei p_H-Werten zwischen 2 und 12. Um zu verhindern, daß die Myristinsäuremonoschicht sich löst, wurde eine 3m NaCl-Lösung als Substrat angewandt. Auf saurem Substrat besitzt die Monoschicht einen Kollapsdruck von 30 dyn/cm. Die Druck-Flächen-Kurve schießt in die Höhe, wenn das p_H wächst, d. h. der Kollapsdruck steigt: ein neuer Abschnitt der Kurve wächst hervor, welcher eine sehr

*) Vorgetragen auf der Tagung der Kolloid-Gesellschaft am 29. und 30. September 1951 in Köln.

[1]) Ekwall, P. und H. Bruun, Papper och Trävarutidskr. för Finland. B, **32**, 194 (1950).

[2]) Ekwall, P., Vortrag 22. II. 1951 vor Svenska Kemistsamfundet, Stockholm. Svensk Kemisk Tidskrift 1951. (Im Druck).

[3]) Bruun, H., Vortrag am VII Nordiska kemistmötet, Helsingfors, August 1950.

[4]) Bruun, H., Acta Chem. Scand. (1951). (Im Druck).

**) Die Untersuchungen über die p_H-Abhängigkeit der Myristinsäuremonoschichten sind in Zusammenarbeit mit den Herren Fil. Lic. K. Groth und Fil. Mag. E. Lönegren, alle übrigen mit Herrn Dipl. Ing. H. Bruun ausgeführt worden. Die letztgenannten Arbeiten sind von Ab. Centrallaboratorium Oy, Helsingfors, ökonomisch gestützt worden.

kleine Komprimierbarkeit und eine hohe Stabilität für die kondensierte Monoschicht zeigt. Wird aber ein gewisses p_H auf der alkalischen Seite überschritten, so verändert sich der Kurventypus vollständig. Man erhält flüssige Filme mit bedeutend niedrigerem Kollapsdruck.

Die Knickpunkte in den Druck-Flächen-Kurven, d. h. die Umwandlungspunkte zwischen verschiedenen Strukturzuständen im Film, wurden durch gestrichelte Linien vereinigt. Auf diese Weise erhält man eine Art Zustandsdiagramm, das die p_H-Abhängigkeit der verschiedenen Oberflächenstrukturen zeigt.

Abb. 2 gibt die p_H-Abhängigkeit für die Flächen bei den verschiedenen Umwandlungspunkten wieder. Die unterste Kurve zeigt den Flächenbedarf pro Molekül beim Kollaps. Beim niedrigen p_H-Wert beträgt er 21,5 Å². Oberhalb p_H 4 sinkt er bis auf ca. 19 oder sogar auf 18,5 Å² pro Molekül. (Dieser niedrigste Wert kann jedoch möglicherweise auf einem verzögerten Kollaps beruhen.) Zwischen p_H 8,5 und 9,0 beginnt die Fläche pro Molekül wieder zu steigen und wächst rasch zu 28 Å² pro Molekül bei p_H 10 an. Diese Expansion hängt selbstverständlich mit der Ionisierung der Myristinsäuremolekeln zusammen. Die Ladungen der entstandenen Ionen stoßen einander ab und wirken dadurch einer Kompression entgegen, so daß man bei höheren p_H-Werten überhaupt keine so dicht gepackten und geordneten, kondensierten Filme wie bei sauren Substraten erhält. Die oberste Kurve gibt die Fläche bei der Umwandlung von dem expandierten in den

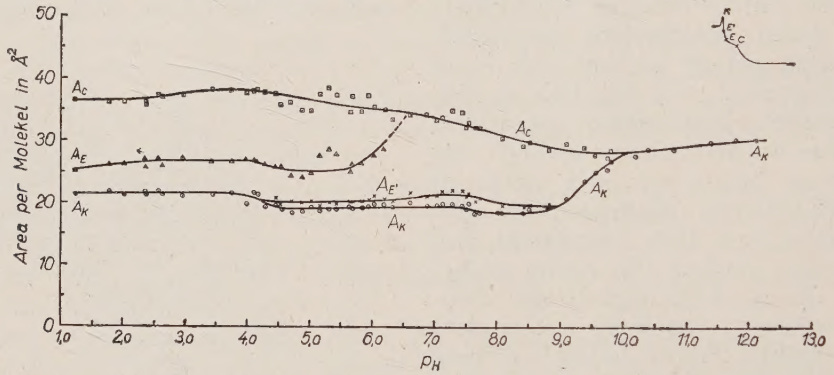


Abb. 2 Die p_H-Abhängigkeit der Flächen pro Molekül an den verschiedenen Umwandlungspunkten. Die unterste Kurve A_K zeigt die Fläche pro Molekül beim Kollaps. Die oberste Kurve Ac zeigt die Fläche pro Molekül bei der Umwandlung vom expandierten in den kondensierten Zustand. (Ekwall, Groth und Lönegren)

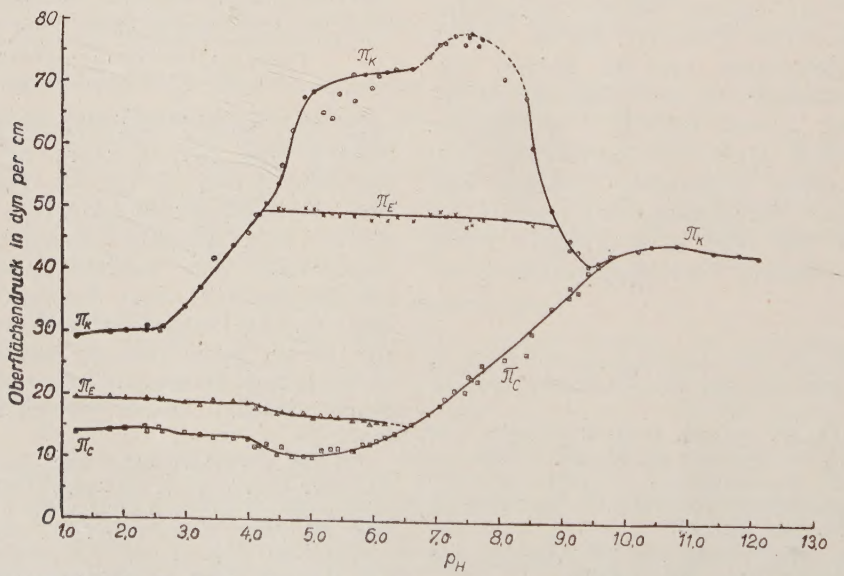


Abb. 3 Die p_H-Abhängigkeit des Oberflächendrucks an den Umwandlungspunkten. Die oberste Kurve, π_K, zeigt die p_H-Abhängigkeit des Kollapsdrucks. Die unterste Kurve, πc, zeigt die p_H-Abhängigkeit des Oberflächendrucks bei der Umwandlung von dem expandierten in den kondensierten Zustand. (Ekwall, Groth und Lönegren)

kondensierten Zustand wieder. Sie nimmt langsam von ca. 38 Å² bis 28 Å² pro Molekül zwischen p_H 4 und 9,5 ab. Die übrigen Kurven zeigen Umwandlungen zwischen in verschiedener Weise kondensierten Zuständen.

Abb. 3 zeigt die p_H-Abhängigkeit der zu den Umwandlungspunkten gehörigen Oberflächendrucke. Die oberste Kurve betrifft die p_H-Abhängigkeit des Kollapsdrucks. Dieser ist zwischen p_H 1 und 2,5 nahezu konstant, wächst aber dann rasch an. Oberhalb p_H 4,9 biegt die Kurve ab, der Druck wächst jetzt ziemlich langsam. Nach einem Gebiet mit sehr hohem, schwer zu definierendem Oberflächendruck zwischen ca. p_H 6,6 und 8,2 fällt der Kollapsdruck rasch bis ungefähr zum halben Wert ab und zeigt dann oberhalb p_H 9,0 vergleichsweise nur kleine Veränderungen. Wenn schon den registrierten Kollapsdrucken in vielen Fällen keine physikalische Bedeutung zugemessen werden kann, zeigen sie doch, daß die Stabilität der Myristinsäurefilme innerhalb eines mittleren p_H-Gebietes außerordentlich groß ist. Die am dichtesten gepackte kondensierte Phase bildet sich bei einem Oberflächendruck von über 48 dyn/cm aus; sie tritt nur im p_H-Gebiet 4—9 auf. Die Umwandlung des expandierten in den kondensierten Zustand vollzieht sich bei 14—10 dyn/cm, doch wächst oberhalb p_H 5 dieser Druck rasch bis zu 44 dyn/cm bei p_H 10 an.

Die Veränderungen der Drucke, bei welchen sich die Umwandlungen vollziehen, beruhen natürlich im wesentlichen auf der zunehmenden Ionisation der Myristinsäure. Es ist klar, daß lange bevor die Myristinsäure gänzlich in Myristationen bei ca. p_H 10 übergeht, durchgreifende Veränderungen in der Struktur der Monoschicht vorgehen müssen. Wenn die Dipole der undissoziierten Karboxylgruppen durch negativ geladene, ionisierte Karboxylgruppen ersetzt werden, nehmen natürlich die hydrophilen Eigenschaften zu und dadurch auch die Verankerung der gespreiteten Substanz im Wasser. Dies kann einen Teil des großen Anwachsens in der Stabilität erklären, das oberhalb p_H 2,5 beginnt, dürfte jedoch nicht ausreichen, das ganze Phänomen zu erklären.

[5]) Andersson, K., St. Ställberg-Stenhagen und E. Stenhagen, „The Svedberg 1884 30/8 1944", S. 12.

[6]) Alexander, A. E., Proc. Roy. Soc. **A 179**, 471 (1942).

Bekanntlich hat A. E. Alexander[6]) die Aufmerksamkeit darauf gerichtet, daß das Auftreten von Wasserstoff-Brücken zwischen den Endgruppen in vielen Fällen eine bedeutende Rolle für die Stärke der kondensierten Monoschichten spielt. Es scheint mir wahrscheinlich, daß das rasche Anwachsen des Kollapsdruckes auf mehr als das Doppelte zwischen p_H 2,5 und 4,9 seine Erklärung eben durch die Entstehung von Wasserstoff-Brücken erhält, d. h. durch Quer-Verbindungen zwischen ionisierten und nicht-ionisierten Myristinsäuremolekeln. Die Stabilität der Monoschicht verbleibt dann bei ihrem extrem hohen Wert so lange, wie derartige Wasserstoff-Brücken in solcher Anzahl vorkommen, daß sie größere Partien der gespreiteten Substanz verbinden können, m. a. W., bis die Ionisierung beinahe vollständig wird. Wenn die Anzahl der Wasserstoff-Brücken abnimmt und die abstoßenden Kräfte zwischen den negativ geladenen ionisierten Karboxylgruppen sich geltend machen, kommt dies darin zum Ausdruck, daß die Stabilität des Filmes abnimmt. Der Kollapsdruck fällt tatsächlich plötzlich bis auf ca. 44 dyn/cm zwischen p_H 8,2 und 9,2 ab. Daß jedoch die Ionisierung hier noch nicht vollständig ist, geht aus der oben genannten Tatsache hervor, daß gerade erst über dem zuletzt genannten p_H-Wert das große Anwachsen der Kollaps-Oberfläche stattfindet. Vermutlich bedarf es zu Anfang des Ionisierungsprozesses einer vergleichsweise kleinen Anzahl ionisierter Gruppen, um die Stabilität der Fettsäuremonoschicht zu steigern, ebenso am Schluß einer vergleichsweise kleinen Anzahl unionisierten Gruppen, um jene bei ihrem hohen Wert zu erhalten.

Die p_H-Abhängigkeit der Eigenschaften von Harzsäuremonoschichten

Wie nun macht sich der Ionisierungsprozeß in Monoschichten geltend, in denen sich Wasserstoffbrücken nicht bilden können? Hierüber erhält man gewisse Auskünfte, wenn man Harzsäuremonoschichten studiert.

Abb. 4 zeigt Oberflächendruck-Flächen-Kurven für einige Retenkarbon- und Harzsäuren. Sie wurden auf reinem Wasser bei p_H 3 registriert. Die Lage der Karboxylgruppe in der Molekel der Retenkarbonsäuren hat für den Charakter des Filmes eine große Bedeutung. Wenn die Karboxylgruppe an einem Kohlenstoffatom sitzt, welcher der Isopropylgruppe gegenüber steht, erhält man kondensierte Oberflächenschichten mit

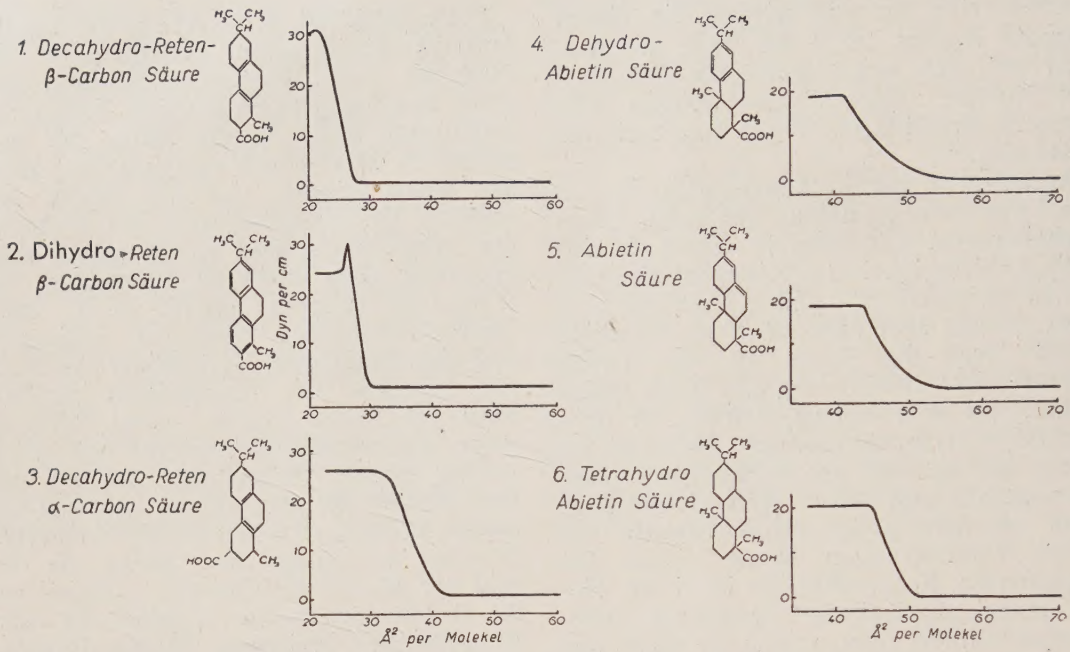


Abb. 4 Oberflächendruck-Flächen-Kurven für einige polycyklische Säuren. p_H 3. 20° C. (1, 2, 3. Ekwall und Bruun) (4, 5, 6. Bruun)

einem Oberflächenbedarf von 24—27 Å² pro Molekül (Abb. 4, 1, 2). Verschiebt man die Karboxylgruppe zu einem anderen Kohlenstoffatom, wird es schwerer, die Monoschicht zu komprimieren, und sie kollabiert schon bei einer bedeutend größeren Fläche pro Molekül (Abb. 4, 3). Dies ist besonders der Fall bei den eigentlichen Harzsäuren, die das Karboxyl an das gleiche Kohlenstoffatom gebunden haben wie eine Methylgruppe. Die eigentlichen Harzsäuren (Abb. 4, 4–6) liefern flüssige Filme mit einem Oberflächenbedarf von 40—44 Å² pro Molekül im Kollapspunkt. Es mag hervorgehoben werden, daß auch bei ihnen die Verschiedenheit im Molekelbau sich in den Eigenschaften der Monoschichten zeigt. In der Reihe Dehydroabietinsäure, Abietinsäure, Dihydroabietinsäure, Tetrahydroabietinsäure wächst z. B. die Kollapsoberfläche von 40,4 bis 43,7 Å² pro Molekül, gleichzeitig nimmt die Kompressibilität ab.

In diesen Monoschichten der Harzsäuren liegen die Karboxylgruppen im kondensierten Film so weit voneinander entfernt, daß direkte Wasserstoff-Bindungen zwischen ihnen unmöglich sein dürften. Dies zeigt sich deutlich in den Veränderungen bei einer p_H-Steigerung. Abb. 5 zeigt die Abhängigkeit gewisser Eigenschaften von Monoschichten der Tetrahydroabietinsäure auf

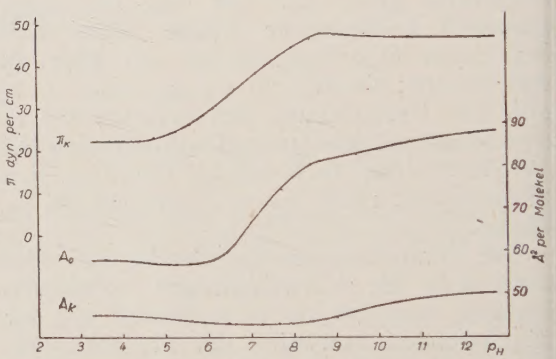


Abb. 5 Die p_H-Abhängigkeit von Monoschichten der Tetrahydroabietinsäure. 3m Natriumchlorid. 20°C. Die oberste Kurve, π_K, zeigt den Kollapsdruck. Die mittlere Kurve, A_0, zeigt die Fläche pro Molekül beim Kollaps (Bruun)

3 m Natriumchlorid. Der Kollapsdruck steigt zwar von 22 bis zu 47 dyn/cm zwischen p_H 4,5 und 8,2 an, d. h. im Verhältnis der mit der Ionisierung wachsenden Hydrophilie der Endgruppe und der dadurch verursachten festeren Verankerung im Wasser. Innerhalb desjenigen Gebietes, in dem man erwarten darf, daß die Monoschicht sowohl undissoziierte Harzsäuremolekeln wie Ionen enthält, zeigt sich dagegen keine Spur des hohen Kollapsdrucks und der extremen Stabilität wie bei der Myristinsäure. Die abstoßende Wirkung der Ionenladungen macht sich natürlich auch bei diesen Substanzen geltend und kommt in einem größeren Oberflächenanspruch pro Molekül zum Aus-

druck. Aber auch dieser Effekt ist viel geringer als bei dem Myristinsäurefilm, da die Harzsäuremolekeln von Anfang an ziemlich weit voneinander entfernt liegen.

Die Reaktion zwischen Aluminiumionen und Fett- bzw. Harzsäuremonoschichten.

Die Untersuchung mit der Oberflächenwaage gewährt außerordentliche Möglichkeiten, die Bedingungen für Reaktionen zwischen Metallionen und z. B. Fettsäuren und Harzsäuren zu studieren. Wir haben, wie gesagt, uns dieser Methode bedient, um die Wechselwirkung zwischen den genannten Säuren und Aluminiumionen klarzustellen.

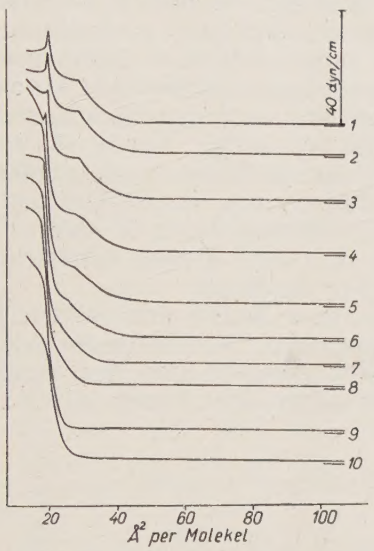


Abb. 6 Oberflächendruck-Flächen-Kurven für Myristinsäuremonoschichten auf $KAl(SO_4)_2$-Lösungen, p_H 3,62. 20° C

Kurve	Al-Konzentration		Kurve	Al-Konzentration	
1	—	—	6	7	10^{-4} m
2	1	10^{-5} m	7	1	10^{-3}
3	5	10^{-5}	8	1,2	10^{-3}
4	2	10^{-5}	9	1,6	10^{-3}
5	4	10^{-4}	10	1,26	10^{-2}

(Ekwall und Bruun)

Abb. 6 zeigt Druck-Flächen-Kurven für Myristinsäure auf Wasser zu p_H 3,62 gepuffert und mit verschiedenem Aluminiumsulfatgehalt. Die oberste Kurve (1) ist auf aluminiumfreiem Substrat registriert; die folgende (2) auf einem Substrat mit $1{,}10^{-5}$ Mol. Al pro Liter; Kurve (3) auf einem mit $5{,}10^{-5}$ Mol. Al pro Liter usw. Schon bei sehr geringen Al-Gehalten beginnt sich die Druck-Flächen-Kurve der Myristinsäure zu verändern. Die mittlere Partie mit der Umwandlung aus expandiertem in den kondensierten Zustand deformiert sich, der Umwandlungspunkt teilt sich in zwei Punkte, und diese verwischen sich allmählich. Die Veränderungen haben einen gewissen Abschluß erreicht, sobald die Al-Konzentration zu einer bestimmten Größe angewachsen ist, $1{,}6 \cdot 10^{-3}$ Mol. Al pro Liter (9); hier hat sich ein völlig neuer Kurventyp ausgebildet. Wird die Al-Konzentration über diesen Wert hinaus gesteigert, treten noch weitere Veränderungen im Aussehen der Kurve auf, diese sind jedoch von anderem Charakter als die bisherigen. Im Zwischengebiet erhält man den Eindruck, die Monoschicht enthalte zwei verschiedene Substanzen, Myristinsäure und ein Aluminiummyristat, und die Druck-Flächen-Kurven setzten sich aus den Kurven beider Komponenten

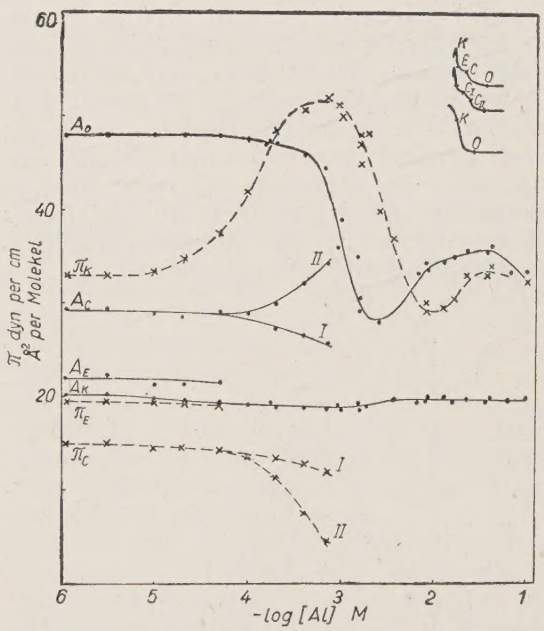


Abb. 7 Die Abhängigkeit der Eigenschaften der Myristinsäuremonoschichten von der Al-Konzentration der Lösung. p_H 3,62. 20° C. Kurve π_K: Der Oberflächendruck beim Kollaps; Kurve A_K: Fläche pro Molekül beim Kollaps; Kurve A_η: Fläche pro Molekül beim Beginn des Druckanstiegs; Kurve π_C: Der Oberflächendruck an der Umwandlung von dem expandierten in den kondensierten Zustand; Kurve A_C: Fläche pro Molekül an der Umwandlung von dem expandierten in den kondensierten Zustand.
(Ekwall und Bruun)

zusammen. Kurve 9 würde dann diejenige der neugebildeten Oberflächensubstanz, voraussichtlich die eines Aluminiummyristats gewisser Zusammensetzung, sein.

Die Veränderungen der Monoschicht bei Einwirkung von Aluminium gehen aus Abb. 7 deutlicher hervor. Sie gelten für dasselbe konstante p_H 3,62. Auf der Abszisse ist der negative Logarithmus der Aluminiumkonzentration eingetragen, auf der Ordinate haben wir die Größe ver-

schiedener charakteristischer Daten der Druck-Flächen-Kurven aufgetragen. Die gestrichelten Kurven beziehen sich auf den Oberflächendruck, die ausgezogenen Kurven auf den Flächenbedarf pro Molekül. Die Kurve π_K zeigt, daß der Kollapsdruck konstant bleibt, bis die Aluminiumkonzentration einen Wert von $1 \cdot 10^{-5}$ m erreicht. Danach steigt er steil an, geht durch ein Maximum bei ca. $1 \cdot 10^{-3}$ m, um dann wieder zum Minimalwert bei ca. $1 \cdot 10^{-2}$ m abzufallen. Bei diesen höheren Al-Konzentrationen ist es schwer, die Lage des Kollapspunktes genau zu bestimmen, und zwar auf Grund der großen Zähigkeit des Filmes und der Form der Druck-Flächen-Kurve. Die Fläche pro Molekül im Punkt 0 der Druck-Flächen-Kurve, d. h. in dem Punkt, in dem der Oberflächendruck eben zu steigen beginnt, bleibt etwas länger unverändert als der Kollapsdruck, bis zur Al-Konzentration $5 \cdot 10^{-5}$ m. Sie beginnt jedoch danach geringer zu werden und nimmt rasch bis zu einem Minimum bei einer Al-Konzentration von ca. $3 \cdot 10^{-5}$ m ab. Bei dieser Konzentration ist die Aluminiummyristat-Kurve vollständig ausgebildet.

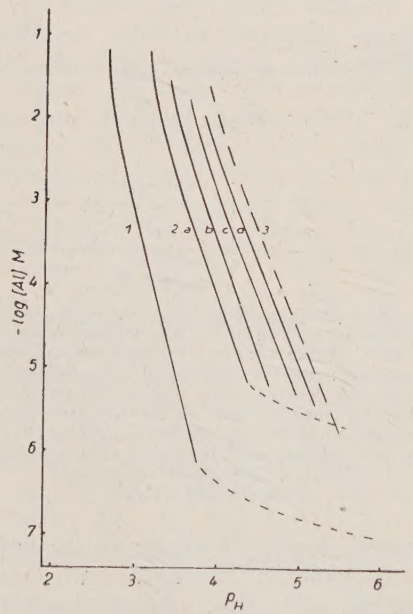


Abb. 8 Übersichtsdiagramm der Bedingungen für die Reaktion Al-Ionen und der Myristinsäuremonoschicht. Kurve 1: Al-Konzentrationen und p_H-Werte, bei welchen ein Einfluß seitens des Aluminium zuerst erkennbar wird; Kurve 2: Al-Konzentrationen und p_H-Werte, bei welchen ein maximaler Einfluß sichtbar wird: 2a, Maximum des Kollapsdrucks; 2b, Minimum der Flächen im Punkt 0; 2c, Minimum des Kollapsdrucks; 2d, Maximum der Flächen im Punkt 0. Kurve 3: Al-Konzentrationen und p_H-Werte, bei denen $Al(OH)_3$ im Gleichgewicht ausfällt
(Ekwall und Bruun)

Die Daten von einer Reihe ähnlicher Untersuchungen bei verschiedenen p_H-Werten haben wir zu einem Übersichtsdiagramm zusammengestellt, mit negativen Logarithmen der Al-Konzentration als Ordinate und mit den p_H-Werten als Abszisse (Abb. 8). Hierbei zeigt Kurve 1 unter welchen Bedingungen ein erster Einfluß auf die Myristinsäureschicht überhaupt erkennbar wird (Anwachsen des Kollapsdruckes) und Kurve 2a, b, c, d, wann ein maximaler Einfluß sichtbar wird (a: Maximum des Kollapsdrucks; b: Minimum des Flächenbedarfs in Punkt 0; c: Minimum des Kollapsdrucks; Maximum des Areas in Punkt 0). Kurve 3 gibt diejenigen Konzentrationen und p_H-Werte an, bei welchen $Al(OH)_3$ beim Gleichgewicht ausfällt. Bei den Bedingungen, die links bzw. unter Kurve 1 herrschen, haben wir also überhaupt keine Wechselwirkung zwischen den Al-Ionen und der Myristinsäure feststellen können. Rechts und oberhalb dieser Kurve vollzieht sich eine solche Reaktion in steigendem Umfang. Sie erreicht ihren Abschluß unter denjenigen Bedingungen, die durch die Kurven 2a, b, c und d, am spätesten bei d, angegeben werden.

In gleicher Weise untersuchten wir die Bedingungen für die Wechselwirkung zwischen den Al-Ionen und der Monoschicht von Harzsäuren. Abb. 9 zeigt, wie die Druck-

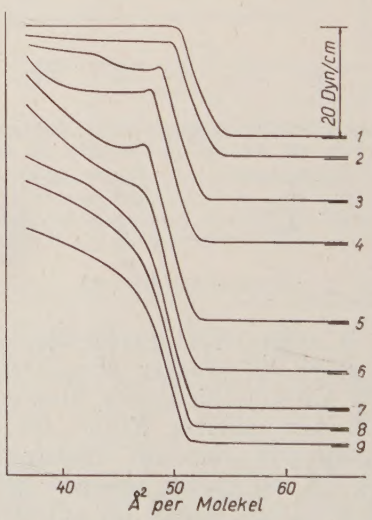


Abb. 9 Oberflächendruck-Flächen Kurven für Tetrahydroabietinsäuremonoschichten auf $KAl(SO_4)_2$-Lösungen, p_H 4,20. 20° C.

Kurve	Al-Konzentration	Kurve	Al-Konzentration
1	$1{,}3 \quad 10^{-5}$ m	6	$5{,}7 \quad 10^{-4}$ m
2	$2{,}6 \quad 10^{-5}$	7	$8{,}0 \quad 10^{-4}$
3	$9{,}4 \quad 10^{-5}$	8	$1{,}05 \quad 10^{-3}$
4	$2{,}1 \quad 10^{-4}$	9	$2{,}2 \quad 10^{-3}$
5	$4{,}4 \quad 10^{-4}$		

(Bruun)

Flächen-Kurve der Tetrahydroabietinsäure bei steigender Konzentration von Al-Ionen und bei konstantem p_H 4,20 beeinflußt wird. Der Kollapsdruck steigt, die Kollapsoberfläche nimmt ab, ebenso die Oberfläche im Punkt 0, in dem der Druck zu steigen beginnt. Der Kurventypus verändert sich, und die Veränderung hat in Kurve 9 ihren Abschluß erreicht.

Ähnliche Reihen von Kurven erhält man bei den übrigen Harzsäuren. Besonders eingehend untersuchten wir die Harzsäure des finnischen Tall-Öls. Hier handelt es sich zwar um eine Mischung verschiedener Säuren, diese verhält sich jedoch in vieler Hinsicht wie eine einheitliche Säure. Aschan[7],[8]) faßte sie seinerzeit als eine einheitliche Verbindung auf und nannte sie Pinabietinsäure, und Virtanen[9]) glaubte ihre Strukturformel bestimmen zu können. Später aber zeigte es sich, daß es sich hier um eine Mischung handelt, welche Abietinsäure, Dehydro-, Dihydro- und Tetrahydroabietinsäure, sowie Dextroprimarsäure enthält[10]),[11]). Wegen der großen Bedeutung des Tall-Öls als Rohmaterial, hat man in jüngster Zeit gerade diese Harzsäuremischung besonders eingehend untersucht. U. a. führte Harva[12]) in meinem Laboratorium eine eingehende Untersuchung über die Eigenschaften von Lösungen der Tall-Öl-Harz-Seife durch, besonders über die Mizellenbildung. Ich will im folgenden meine Darstellung mit Kurven ergänzen, die sich gerade auf diese Tall-Öl-Harzsäure bezieht.

Wir haben den Al-Einfluß teils auf natriumchloridhaltigen Lösungen, teils auf reinem Wasser untersucht. Abb. 10 zeigt einige Übersichtskurven; die Daten wurden von Monoschichten auf 2 m NaCl entnommen, bei konstantem p_H und steigendem Al-Gehalt. Auf der Abszisse haben wir negative Logarithmen der Al-Konzentration. Auf der Ordinate sehen wir die Größe verschiedener, charakteristischer Daten aus den Druck-Flächen-Kurven. Der Kollapsdruck π_K bleibt unverändert, bis die Al-Konzentration auf

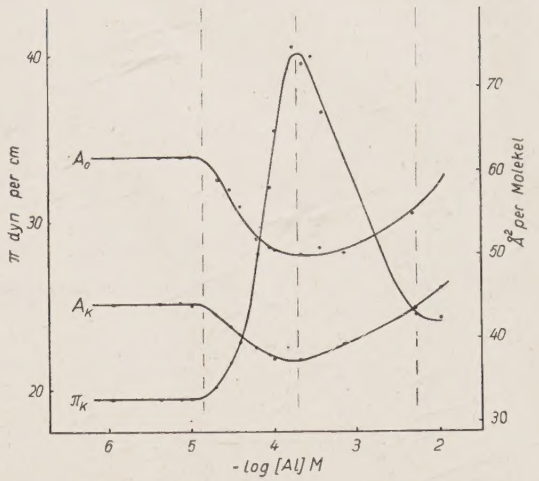


Abb. 10 Die Abhängigkeit der Eigenschaften der Tall-Öl-Harzsäuremonoschichten von der Al-Konzentration der Lösung. 3 m NaCl. p_H 4,54. 20° C. Kurve π_K: Der Oberflächendruck beim Kollaps; Kurve A_K: Fläche pro Molekül beim Kollaps; Kurve A_0: Fläche pro Molekül beim Druckanstieg (Ekwall und Bruun)

ca. $1{,}4 \cdot 10^{-5}$ m gesteigert wird, steigt aber dann steil an, durchläuft ein Maximum für $1{,}7 \cdot 10^{-4}$ m und nimmt danach wieder ab. Die Kollapsoberfläche, sowie die Oberfläche beim Druck Null, bleiben bis zur gleichen Al-Konzentration wie der Kollapsdruck unverändert; danach nehmen beide ab und durchlaufen ein Minimum an derselben Stelle, an der der Kollapsdruck sein Maximum erreicht. Die Verhältnisse sind also hier insofern einfacher als bei der Wechselwirkung zwischen Al-Ionen und Myristinsäure, als sämtliche Eigenschaften der Monoschicht gleichzeitig anzeigen, daß die Wechselwirkung einen gewissen Abschluß erreicht hat. Bei dieser Al-Konzentration hat sich der neue Typ von Druck-Flächen-Kurven bereits völlig ausgebildet und deutet darauf hin, daß wir es hier mit einer einseitlichen Monoschicht von Aluminiumrosinat zu tun haben.

Wie bei der Myristinsäure haben wir auch hier Daten von einer großen Zahl entsprechender Untersuchungen zu einem Übersichtsdiagramm zusammengestellt. Die negativen Logarithmen für die Aluminiumkonzentration wurden auf der Ordinate und die p_H-Werte auf der Abszisse eingetragen (Abb. 11). Hier zeigt Kurve 1, unter welchen Bedingungen ein erster Einfluß überhaupt auf die Harzsäureschicht beobachtet werden kann, Kurve 2, an welcher Stelle der maximale Einfluß sich geltend macht, und Kurve 3, wann $Al(OH)_3$ im Gleichgewicht ausfällt. Links und unter Kurve 1

[7]) Aschan, O., Ber. **55**, 2444 (1922).
[8]) Aschan, O. und P. Levy, Ber. **60**, 1923 (1927).
[9]) Virtanen, A. J., Dissertation, Helsingfors (1918); Ber. **53**, 1880 (1920).
[10]) Hasselström, T. und B. Hampton, J. Am. Chem. Soc. **61**, 967 (1939).
[11]) Hasselström, T., J. McPherson und S. Hopkins, Paper Trade J. **110**, No. 4, 41 (1940).
[12]) Harva, O., Dissertation, Abo (1951). Acta Acad. Aboensis, Math. Phys. **17**, 4 (1951).

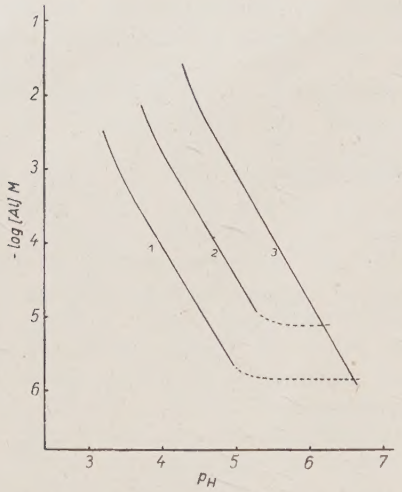


Abb. 11 Übersichtsdiagramm der Bedingungen für die Reaktion zwischen Al-Ionen und der Tall-Öl-Harzsäuremonoschichten; Kurve 1: Al-Konzentrationen und pH- Werte, bei denen der Einfluß seitens des Aluminiums zuerst erkennbar wird; Kurve 2: Al-Konzentrationen und p_H-Werte, bei denen der Einfluß auf die Monoschicht maximal wird; Kurve 3: Al-Konzentrationen und pH-Werte, bei denen $Al(OH)_3$ im Gleichgewicht ausfällt (Ekwall und Bruun)

zeigt sich also überhaupt keine Reaktion zwischen den Al-Ionen und der Harzsäure. Rechts und oberhalb derselben vollzieht sich eine derartige Reaktion. Unter denjenigen Bedingungen, die Kurve 2 angibt, muß ein wichtiges Stadium in dieser Reaktion vollendet sein.

Um womöglich festzustellen, welches Stadium dies ist, haben wir die gespreitete Substanz unter denjenigen Bedingungen abgeschäumt, die Kurve 2 angibt. Durch 200 bis 300 solcher Abschäumungen erhielten wir ca. 8—12 mg Substanz, ausreichend für eine Analyse von Kohlenstoff, Wasserstoff und Aluminium. Die Analysen zeigten, daß die Zusammensetzung bei der isolierten Substanz recht nahe mit der eines dibasischen Aluminiummonorosinats übereinstimmt (exp. Al 7,52%, C 67,0% H 8,94%; theor. Al 7,44%, C 66,3%, F 8,56%).

Dieses Ergebnis war unerwartet und überraschte im ersten Augenblick. Die Untersuchungen über Aluminiumseifen, die von verschiedener Seite während der letzten Jahre veröffentlicht wurden[13]),[14]),[15]), haben gezeigt, daß es im allgemeinen Disalze sind, die bei Reaktion im dreidimensionalen System gebildet werden, während das Vorkommen von Monosalzen ziemlich problematisch ist. Unter den besonderen Bedingungen, die in Filmen herrschen, führt die Reaktion aber, wie wir gesehen haben, wahrscheinlich aus räumlichen Gründen, vor allem zur Bildung eines Monorosinats. Bei Wasserstoffionen- und Aluminiumkonzentrationen zwischen Kurve 2 und 1 ist der Aluminiumgehalt der Filmsubstanz niedriger, der Harzsäuregehalt höher; hier hat man voraussichtlich mit Mischschichten zu tun. In den kondensierten Aluminiummonorosinatschichten ist der Raumbedarf der Harzsäurereste kleiner als in reinen Harzsäureschichten, 39 Å² pro Molekül im ersten gegenüber 44 Å² pro Molekül im letzten Falle. Eine interessante Eigenschaft dieser Schichten ist ihre große Zähigkeit. Diese deutet auf einen so starken Zusammenhalt der Molekeln innerhalb der Monoschicht hin, daß er, abgesehen von den zwischenmolekularen Kräften zwischen den Kohlenwasserstoffteilen der Harzsäuremolekeln, auch durch Querverbindungen zwischen den basischen Al-Ionen hervorgerufen sein dürfte, z. B. durch sogenannte ol- oder oxo-Brücken.

Wir haben Schichten von Aluminiummonorosinat auf Glasplatten aufgefangen und den Randwinkel für Wasser auf derartigen Oberflächen bestimmt. Auf einer mit Harzsäure bedeckten Glasfläche erhält man den Randwinkel 72—82°, je nach dem Charakter der Harzsäure. Auf Glas, das mit Aluminiummonorosinat belegt war, steigt der Randwinkel bis gegen 108° an, d. h. ungefähr auf den gleichen Wert, den das System: Wasser an Paraffin zeigt. Dies beweist, daß die dichte Packung und Ordnung in diesen Schichten aus Aluminiummonorosinat zu außerordentlich großer wasserabstoßender Wirkung führt.

Wie oben erwähnt, wurden die Untersuchungen der Harzsäure-Filme u. a. ausgeführt, um die Harzleimung des Papiers zu beleuchten. Bei diesem technischen Vorgang ist man bestrebt, die Zellulosefasern mit einem Belag von wasserabstoßendem Aluminiumrosinat zu bedecken. Unsere Untersuchungen zeigen, unter welchen Bedingungen sich Filme des dibasischen Aluminiummonorosinats mit den besonders gut wasserabstoßenden Eigenschaften bilden können. Weiter haben wir gefunden[1]), daß die Bedingungen, unter welchen die Harzleimung in der Technik ausgeführt wird,

[13]) McBain, J. W. und McClatchie, J. Phys. Chem. **36**, 2567 (1932).
[14]) Ostwald, Wo. und Riedel, Kolloid-Z. **69**, 185 (1934).
[15]) Smith, G. H., H. H. Pomeroy, Ch. G. McGee und K. J. Mysels, J. Am. Chem. Soc. **70**, 1053 (1948).

in Wirklichkeit im Großen und Ganzen gerade derartig sind, daß die Harzsäure in dibasisches Aluminiumrosinat übergeführt werden kann, und daß die Substanzmengen, die dazu nötig wären, jede Faser mit einem monomolekularen Film der genannten Substanz zu überziehen, d. h. an der unteren Grenze der in der Praxis gebrauchten Substanzmengen liegen. Es sieht beinahe so aus, als hätten die Techniker auf rein empirischem Weg gerade diejenigen Bedingungen gefunden, unter denen sich Monorosinat bilden kann. In der Praxis sind jedoch die Umstände zum Erzeugen von monomolekularen Filmen aus Aluminiummonorosinat auf Zellulosefasern keineswegs ideal. Ein großer Teil des Materials findet sich als Harzkörner zwischen den Fasern und nur ein Teil der angewandten Harzsäure ist zur Monorosinatbildung verbraucht worden.

Die Reaktion zwischen Aluminiumionen und festen Fett- bzw. Harzsäureschichten

Diese letztgenannten Tatsachen veranlaßten uns auch, die Bedingungen für die Reaktion zwischen Al-Ionen und Fettsäure bzw. Harzsäure im festen Zustand zu untersuchen[2]). Dies geschah folgendermaßen: Eine Glasplatte wurde mit einer Schicht von der Säure bedeckt. Die Oberfläche derselben wurde eine zeitlang mit Wasserlösung von bekanntem p_H und bekanntem Al-Gehalt in Berührung gebracht und anschließend getrocknet. Dadurch, daß der Randwinkel von reinem Wasser an dieser Fläche gemessen wurde, konnte man etwaige Veränderungen in seinen hydrophilen bzw. hydrophoben Eigenschaften feststellen.

Abb. 12 zeigt einige Ergebnisse an festen Myristinsäureschichten. Die unterste Kurve (12,1) zeigt die Wirkung einer Behandlung mit wäßrigen 3 m NaCl-Lösungen ohne Al-Ionen, dagegen mit veränderlichem p_H. Auf unveränderter Myristinsäure beträgt der Randwinkel ca. 92°. Auch, nachdem die Oberfläche durch Lösungen mit p_H-Werten von p_H 1 aufwärts beeinflußt wurde, bleibt der Randwinkel unverändert, bis hinauf zu p_H 4,9. Danach nimmt er ab, und bei p_H 9,2 ist er auf ca. 70° abgesunken. Hier werden die Messungen unsicherer. Die Ver-

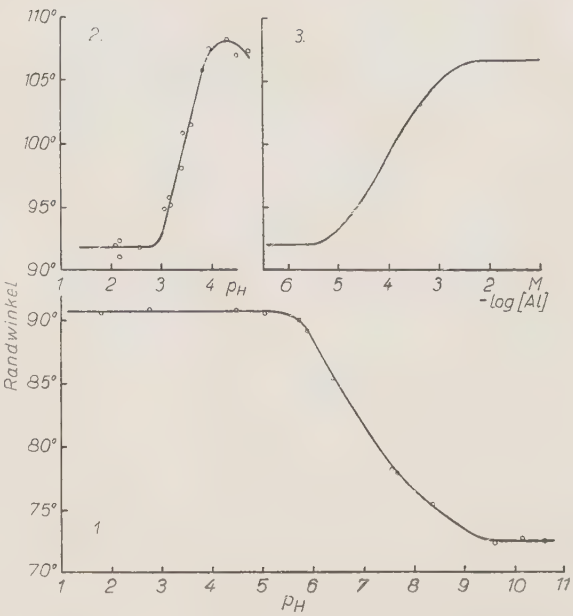


Abb. 12 Randwinkel des Wassers an festen Myristinsäureschichten. 20° C; Kurve 1: Nach der Behandlung mit 3 m NaCl-Lösungen bei verschiedenen p_H-Werten; Kurve 2: Nach der Behandlung mit Aluminiumsulfatlösung, 2,5 10^{-4} m [Al], bei verschiedenen p_H-Werten; Kurve 3: Nach der Behandlung mit Aluminiumsulfatlösungen verschiedener Konzentration, P_H 3,5
(Ekwall, Bruun und Lahtonen)

änderungen treffen also innerhalb des gleichen p_H-Gebietes ein, in dem die Myristinsäuremonoschicht als Folge des Ionisierungsprozesses ihre extrem hohe Stabilität hat. Der Parallelismus ist augenscheinlich.

Enthält die Lösung, mit der die Myristinsäureschicht behandelt wurde, Al-Ionen ($2 \cdot 10^{-4}$ m), so verändert sich der Randwinkel in charakteristischer Weise: innerhalb des p_H-Gebiets 3—4 steigt der Randwinkel rasch an. Das Gleiche geschieht auch, wenn man p_H konstant hält (p_H 3,5), die Al-Konzentration dagegen sukzessive vermehrt (Kurve oben rechts). In den beiden letzten Fällen steigt der Randwinkel bis zu ca. 108°. Die Hydrophobierung der Myristinsäureschicht muß auf der Bildung von Al-Myristat und einer Umorientierung der Molekeln beruhen, so daß die Kohlenwasserstoffketten nach außen zu liegen kommen.

Ähnliche Resultate erhielten wir mit festen Harzsäureschichten. Entnimmt man diesen Randwinkelmessungen Daten für den beginnenden Aluminium-Einfluß und für die maximale Randwinkelsteigerung und trägt diese in ein Diagramm mit —log [Al] als Ordinate und p_H als Abszisse ein, so erhält man das genau entsprechende Übersichtsdiagramm wie bei den Filmen. Die Bedingungen für die Reaktion zwischen einer Al-

[16]) McGee, Ch. G., J. Amer. Chem. Soc. **71**, 278 (1949).
[17]) McRoberts, T. S. und J. H. Schulman, Proc. Roy. Soc. A. **200**, 136 (1950).
[18]) Alexander, A. E. und V. R. Gray, Proc. Roy. Soc. A. **200**, 162 (1950).

Salzlösung einerseits und einer Harzsäuremonoschicht bzw. einer festen Harzsäureoberfläche andererseits sind demnach völlig identisch. Man darf wohl den Schluß ziehen: auch im letzten Fall bildet sich dibasisches Aluminiummonorosinat.

Die Reaktion mit einer Oberfläche aus fester Harzsäure geht sehr rasch vor sich. Sie bleibt aber oberflächlich, geht nicht in die Tiefe. Wird eine Al-beeinflußte Harzsäureoberfläche mit von Al-Ionen freiem Wasser behandelt, so bleibt sie ziemlich unverändert, solange der p_H-Wert des Wassers nicht allzu niedrig ist. Senkt man diesen, so sinkt der Randwinkel langsam gegen den Wert hinab, der für reine Harzsäure charakteristisch ist, und zwar offenbar dadurch, daß die Al-Ionen herausgelöst werden.

Diese Al-beeinflußten Harzsäureoberflächen haben bedeutend niedrigere Randwinkel, bloß ca. 80—90°, als die, die man erhält, wenn man Monoschichten von Al-Monorosinat auf Glas auffängt. Offenbar ist die Orientierung im ersten Fall viel schlechter.

Unsere Untersuchung scheint somit folgendes zu zeigen: wenn sich Harzsäurekörner bei der Leimung von Papier bilden, überziehen sich diese an der Oberfläche mit Al-Rosinat. Der größere Teil der Kornmasse reagiert jedoch nicht. Das auf diese Weise gebildete Al-Rosinat gibt schwächer hydrophobe Oberflächen als die, die man mit geordneten Aluminiummonorosinatschichten erhält. Die Leimung des Papiers in der Technik scheint also zu einem Materialverlust und bisher noch keineswegs zu den bestmöglichen Ergebnissen zu führen.

Zusammenfassung

Die p_H-Abhängigkeit der Eigenschaften von Fettsäure- und Harzsäuremonoschichten wurde mit Hilfe der Oberflächenwaage untersucht. Innerhalb eines mittleren p_H-Gebiets bilden, wenn die Säure noch unvollständig ionisiert ist, die Fettsäuren extrem stabile Monoschichten, was vermutlich auf das Vorkommen von Wasserstoffbindungen zwischen ionisierten und nichtionisierten Karboxylgruppen zurückzuführen ist. Die Monoschichten von Harzsäuren dagegen weisen keine solche extreme Stabilität auf, Wasserstoffbrücken können nämlich hier nicht ausgebildet werden, da die Karboxylgruppen auch in kondensierten Filmen einander nicht genügend nahe kommen.

Die Reaktion dieser Monoschichten mit Aluminiumionen wurde mit derselben Methode eingehend untersucht. Die Bedingungen, unter welchen die Reaktion zuerst bemerkbar bzw. beendet wird, hängen von der Aluminiumkonzentration und dem p_H-Wert des Substrats ab. Mit den Harzsäuremonoschichten läuft die Reaktion ohne Zwischenstadien zu ihrem Endpunkt, an dem die Monoschichtsubstanz aus Aluminiummonorosinat besteht. Bei der Reaktion mit Myristinsäure ist der Endpunkt der Reaktion auch Aluminiummonomyristat.

Die Reaktion zwischen Aluminiumionen und Oberflächen von fester Fett- bzw. Harzsäure wurde mit Hilfe von Randwinkelmessungen studiert. Die Bedingungen bezüglich der Aluminiumkonzentration und des p_H-Wertes sind dieselben wie bei der Reaktion mit Monoschichten.

Unsere Untersuchungen werfen Licht auf diejenigen Bedingungen, unter welchen man bei der Harzleimung des Papiers ein besonders stark wasserabstoßendes Aluminiumrosinat auf den Zellulosefasern erhalten kann.

Diskussionsbemerkungen:

D. G. Dervichian (Paris/Frankreich). Je suis très intéressé par la communication de Monsieur Ekwall, en particulier, par ce qui concerne les variations des propriétés des couches d'acide Myristique avec le p_H. Dans un travail avec mon collaborateur J. Kréfrès, nous avons étudié systématiquement la titrage électrométrique du Laurate de K par HCl. En titrant des solutions dont les concentrations ont variés entre 0,001 m et 0,5 m nous avons mis en évidence des valeurs particulières du p_H. D'autre valeurs particulières du p_H ont été trouvées dans l'étude de la solubilité de l'acide Laurique. Voici l'ensemble de ces valeurs: p_H 4,5, 5,5, 6,5, 7,8, 9,5, 10,5. Il est intéressant de retrouver des changements nets dans les pressions de collapse des couches monomoléculaires d'acide Myristique aux mêmes valeurs du p_H, dans le travail que nous a présenté Monsieur Ekwall.

Schlußreferat: P. Ekwall (Åbo/Finnland).

Vor dem Kriege machte ich potentiometrische Titrationen von Natriumseifenlösungen mit HCl in großer Anzahl. Einiges über diese Versuche wurde in der Kolloid-Zeitschrift [80 (1937) 77; 84 (1938) 284] publiziert. Die horizontalen Teile der Titrationskurven, wo p_H konstant bleibt, zeigen, daß verschiedene Zersetzungsprodukte (Hydrolyseprodukte) d. h. verschiedene saure Seifen bzw. freie Fettsäure hier miteinander im Gleichgewicht stehen. Einige von diesen p_H-Werten treten auch in den Hydrolysekurven der Seifenlösungen hervor. (Kolloid-Z. **94** (1941) 43; **97** (1941) 71; VI Nordiska Kemistmötet, Lund 1947, S. 197). Auch die Oberflächenspannungskurven der Seifenlösungen ändern bei diesen p_H-Werten ihren Verlauf in charakteristischer Weise (Acta Acad. Aboensis Math. Phys. **4**, 6 (1927); **5**, 5 (1928)). Eine der Ursachen meiner Untersuchung über die p_H-Anhängigkeit der Fettsäuremonoschichten war der Wunsch, meine damalige Theorie, daß die sauren Seifen bzw. die freie Fettsäure je nach ihrem Konzentrations- bzw. p_H-Gebiet die Oberflächenspannung der Seifenlösungen beeinflussen, mit einer neuen Methode zu prüfen. Auf die Bedeutung der erwähnten p_H-Werte, sowie auf den Vergleich der Resultate meiner Monoschichtuntersuchungen mit den Oberflächenspannungskurven der Seifenlösungen werde ich in anderem Zusammenhang zurückkommen.

Aus dem physikalisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule München

U.V.-Absorption bei Hochpolymeren

Von G. Scheibe und R. Fauß)*

Mit 9 Abbildungen

(Eingegangen am 4. Januar 1952)

Im sichtbaren und ultravioletten Spektralgebiet wird die Lichtabsorption bei Atomen und Molekülen durch einen Elektronensprung vom Grundzustand in einen angeregten Zustand bedingt. Dem ersten angeregten Zustand folgen weitere, die sich in vielen Fällen, ähnlich wie beim Wasserstoffatom, zu Serien ordnen lassen und zu einer Seriengrenze konvergieren, die die Ionisierung, d. h. Trennung in Elektron und Atom-(Molekül-)rumpf (Ion), bedeutet.

Trägt man diese Größen so auf, daß der ionisierte Zustand auf gleicher Energiehöhe liegt, so ergeben die Grundzustände den Energiegewinn, der bei der Anlagerung des Elektrons an den Rumpf auftritt. (Abb. 1.)

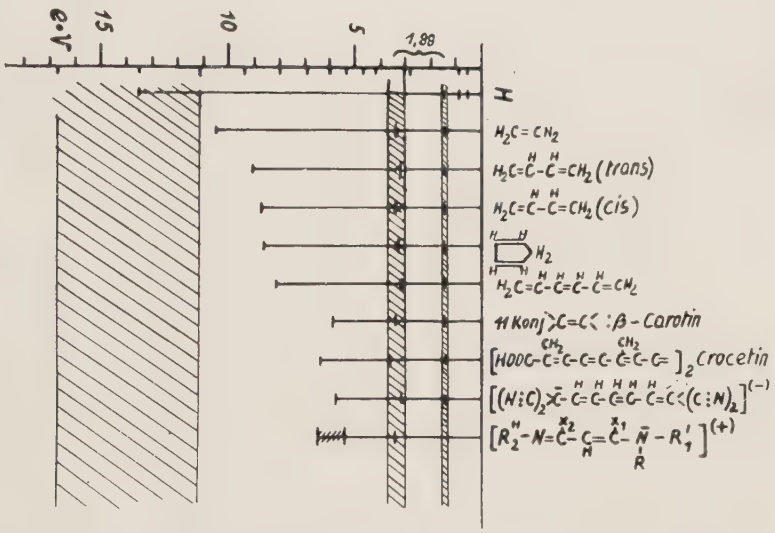


Abb. 1 Ionisierungs- und Anregungsenergien beim Wasserstoffatom und bei verschiedenen organischen Molekülen

Schon enthält und in welcher Anordnung sie vorliegen.

Wenn man die zu einer Serie gehörigen Absorptionsbanden einer Anzahl von Atomen und Molekülen betrachtet, dann beträgt die Differenz zwischen Ionisierungsenergie und dem ersten angeregten Zustand in erster Näherung ebensoviel, wie die gleiche Differenz beim Wasserstoffatom, nämlich 3,38 eV.

$$I - A_I = I - h\nu = \text{ca. } 3{,}38 \text{ eV}.$$

A_I = 1. Anregungszustand, I = Ionisierungsenergie

Die Differenz zwischen zweiten und ersten angeregten Zustand also $A_{II} - A_I$ ist ebenfalls häufig dem Wasserstoffatom ähnlich und beträgt ca. 15000 cm^{-1} oder 1,88 eV.

Ist dabei nur das Coulombsche Feld einer positiven Ladung wirksam, wie beim Wasserstoffatom, so beträgt der Energiegewinn 13,53 eV. Durch Resonanz zwischen zwei Elektronen mit antiparallelem Spin kann er vergrößert werden (He-Atom 24,48 eV.), bei Abschirmung der Kernladung durch darüberliegende Schalen verkleinert werden (Alkali-Atome).

Für die Ionisierungsenergie kommt es also darauf an, wie viele Elektronen der Rumpf (Abb. 1). Diese Regel gilt für einfache Atome, aber auch für sehr viele Moleküle der organischen Chemie (Kohlenwasserstoffe, Polyene, Farbstoffe u. a.).

Man kann daher sowohl aus der Kenntnis der Ionisierungsenergie, als auch der Lage der Absorptionsbande, die dem ersten angeregten Zustand des Moleküls zuzuordnen ist[1]),

*) Vorgetr. auf der Kolloid-Tag. 29. u. 30. September 1951 in Köln von Herrn G. Scheibe.

[1]) Die Bande ist dann richtig gewählt, wenn sie einer Serie (Rydbergserie- dem Wasserstoffatom entsprechend) zugeordnet werden kann, d. h. wenn die Energiedifferenz zwischen ihr und der folgenden (zweiter Term der Serie) ca. 1,88 eV. (15000 cm^{-1}) beträgt.

einen Schluß ziehen auf die gegenseitige Beeinflussung der sämtlichen Elektronen des Moleküls und damit auf die Festigkeit des Elektronengebäudes des Moleküls im Grundzustand.

Die chemischen Eigenschaften eines Stoffes verstehen wir heute nach den Regeln der Quantenmechanik als ein Wechselspiel zwischen Atomkernen und den Elektronen, und es muß demnach ein Zusammenhang zwischen den chemischen Eigenschaften, wie z. B. der Reaktionsfähigkeit, dem Redoxpotential und den Dissoziationskonstanten des Moleküls, und den beiden obengenannten Größen (Ionisierungsenergie oder erste Anregungsenergie) bestehen.[2]) [3])

Die Ionisierungsenergie und die Absorptionsspektren geben eine Vorstellung davon, wie weit der Einfluß einzelner Molekülteile im Gesamtmolekül reicht. Bei den gesättigten Kohlenwasserstoffen nimmt man an, daß die CH_2-Gruppen weitgehend unabhängig voneinander sind. Wie die Ionisierungsenergien und ersten Anregungsenergien zeigen, ist das bei den niederen Gliedern der homologen Reihe nicht der Fall (Abb. 2). Zwischen Methan, Äthan, Propan usw. bestehen erhebliche Unterschiede im Energiebedarf zur Abtrennung bzw. Anregung eines Elektrons. Erst bei Kohlenwasserstoffen mit mehr als 6 Kohlenstoffatomen nähert sich diese Energie einem Grenzwert, d. h. es ist bei sehr langen Ketten keine Änderung mehr zu erwarten. Immerhin klingt bei den gesättigten Kohlenwasserstoffen, die nur σ-Elektronen enthalten, der Einfluß sehr rasch ab.

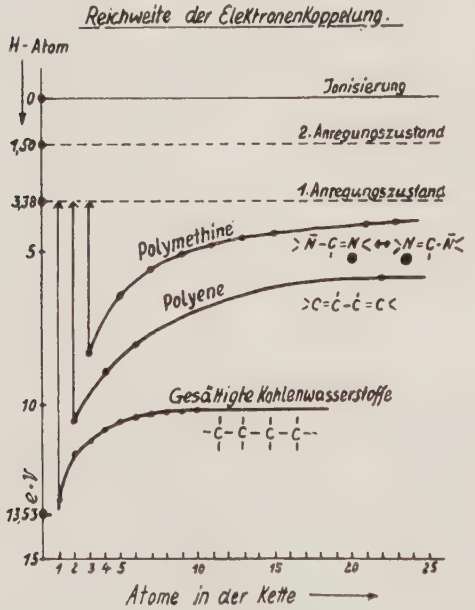


Abb. 2 Reichweite der Elektronenkopplung bei gesättigten Kohlenwasserstoffen, Polyenen und Polymethinen

Wesentlich weiter reicht er bei Molekülen mit π-Elektronen z. B. Ketten mit konjugierten Doppelbindungen. In Abb. 2 sind die Kurven für die Polyene und die Polymethinreihe aufgezeichnet.[7]) Die Kurven zeigen, daß zwischen einem Polyen mit 11 bzw. 12 konjugierten Doppelbindungen noch ein deutlicher Unterschied zwischen den Anregungsenergien und Ionisierungsenergien zu erkennen ist. Das gleiche gilt für die Anellierung von Benzolringen zum Naphthalin, Anthracen, Tetracen usw. bis zum Graphit[8]).

Diese gegenseitige Verschmelzung der π-Elektronen reicht aber nicht wesentlich über den Abstand zweier Kohlenstoffatome, also einer σ-Bindung hinaus. Schaltet man zwischen die Gruppen mit π-Elektronen (Vinylgruppen) solche die nur σ-Elektronen enthalten, so sind die Äthylengruppen schon bei zwei σ-Bindungen praktisch isoliert.

Wenn also derartige chromophore Gruppen

(>C=C<, >C=O, $-C^{=O}_{-H}$, -N=N-, >C=S usw.)

durch zwei σ-Bindungen getrennt in Hochpolymeren eingebaut sind, und zwar nicht nur in der Kette, sondern auch in der Seitenkette, so ist die Absorption praktisch die gleiche, wie sie dieselben chromophoren Gruppen in kleinen Molekülen zeigen. Solche Absorptionen können also nicht zu Molekulargewichtsbestimmungen von Hochpolymeren herangezogen werden.

Die Absorption von Polystyrol (Formel 1) ist z. B. bis auf einen kleinen Unterschied hinsichtlich der Feinstruktur (Schwingungsbanden) nicht wesentlich von der Absorption des Grundbausteines, des Äthylbenzols, verschieden. (Abb. 3). Das Kautschukmolekül (Formel 2) bei dem die Äthylengruppen jeweils durch 3 σ-Bindungen isoliert sind,

[2]) G. Scheibe, D. Brück, Z. El. Chemie u. angew. phys. Chemie **54**, 403 (1950).

[3]) G. Scheibe und Mitarb. Vortr. Chemische Gesellschaft Heidelberg Ref. angew. Chemie **63**, 174 (1951).

[4]) H. Kuhn, Z. El. Chem. **53**, 165 (1941).

[5]) G. Schwarzenbach, ebenda **47** (1941), 16. Helv. Chem. Acta **27**, 576 (1944).

[6]) Lewis and Kelvin, Chem. Rev. **25**, 273 (1939).

[7]) Nach H. Kuhn, Schwarzenbach, Lewis und Kelvin ist eine theoretische und rechnerische Erfassung der ersten Anregungsenergie dieser homologen Reihen möglich [4]), [5]), [6]).

[8]) Landolt-Börnstein, U.V.-Spektren.

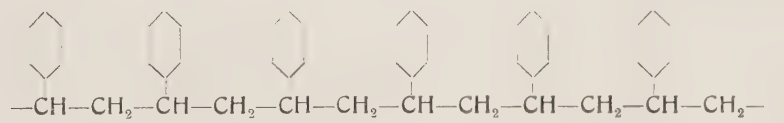
Abb. 3 Kurve 1 Äthylbenzol Lsgm. n -Heptan (linke Ordinate), Kurve 2 Polystyrolfilm (rechte Ordinate)

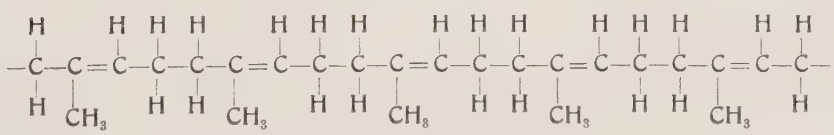
absorbiert kaum anders als eine Äthylenverbindung oder ein einfaches Olefin, das am ungesättigten Kohlenstoffatom eine Methylgruppe trägt wie z. B. Methylcyclohexen, Squalen und Dihydromyrcen[9] [10]).

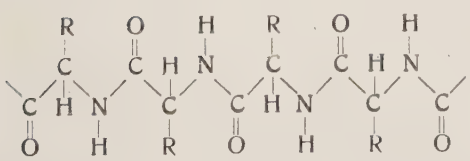
In Polystyrol und Polypeptiden als Seitenkette eingebautes Porphyrin zeigt im Sichtbaren fast unverändert die scharfen Porphyrinbanden.[11])

Analytische Anwendung

Die Peptidbindung — CO-NH — bei Polypeptiden (Formel 3) verursacht die kurzwellige Absorption und entspricht etwa der Absorption des Acetamids unterhalb 2200 Å. Die Absorption, die Proteine in einem längerwelligen Gebiet (> 2400 Å) aufweisen, wird von chromophoren Resten R aromatischer Aminosäuren wie Tryptophan, Tyrosin, Phenylalanin verursacht.[12]) Die genannten Aminosäuren besitzen im Gebiet zwischen 3100 Å und 2400 Å charakteristische Absorptionen, teilweise mit Feinstruktur, die durch die Peptidverknüpfung in Polypeptiden nicht beeinflußt wird. Das Absorptionsspektrum der Polypeptide in dem erwähnten Spektralgebiet kann damit zum qualitativen Nachweis dieser Aminosäuren und bei Berücksichtigung der konservativen Absorption (siehe unten) auch zu ihrer quantitativen Bestimmung herangezogen werden. Die chromophoren Aminosäurereste im Eiweißgerüst sind durch mehrere σ-Bindungen getrennt und bei Anwesenheit mehrerer verschiedener Aminosäuren addieren sich die charakteristischen Absorptionen weitgehend. Quantitative Bestimmungen wurden am Tabakmosaikvirus[13]), am Insulin[14]) und am Seidenfibroin[15]), [16]) auf optischem Wege durchgeführt. Auf Grund der verschiedenen p_H-Abhängigkeit der Lichtabsorption von Tyrosin und Tryptophan wurde von Holiday[17]) eine Bestimmungsmethode für die beiden Aminosäuren nebeneinander entwickelt.


[1]


[2]


[3]

Das U.V.-Spektrum der Hochpolymeren gibt in vielen Fällen die Möglichkeit, Verun-

[9]) G. Scheibe u. R. Pummerer Ber. **60**, 2163 (1927).

[10]) L. Bateman u. H. P. Koch, J. Chem. Soc. **1944**, 600.

[11]) W. Lautsch, W. Broser, V. Döring u. H. Zoschke, Naturwiss. **38**, 210 (1951), W. Lautsch, W. Biedermann u. W. Broser, Naturwiss. **38**, 260 (1951).

[12]) M. Pestemer, Z. El. Chem. **47**, 20 (1940).

[13]) A. Butenandt, G. Scheibe, Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **274**, 276 (1942).

[14]) K. Freudenberg, W. Dirscherl u. H. Eyer, ebenda, **187**, 89 (1930).

[15]) M. Bergmann u. C. Niemann, J. biol. Chemistry **122**, 577 (1937/38).

[16]) J. Fixl, Dissertation Universität Graz.

[17]) E. R. Holiday, Biochem. J. **30**, 1798 (1936).

reinigungen, die entweder einpolymerisiert sind oder von der Herstellung her nur zugemischt sind, an der veränderten Absorption zu erkennen.

Die Absorptionsspektren von zwei, nach verschiedenen Methoden polymerisierten Polystyrolproben, gemessen in Chloroform unterscheiden sich z. B. ganz wesentlich in der Höhe der Kurven (Abb. 4 Kurve 1 u. 4).

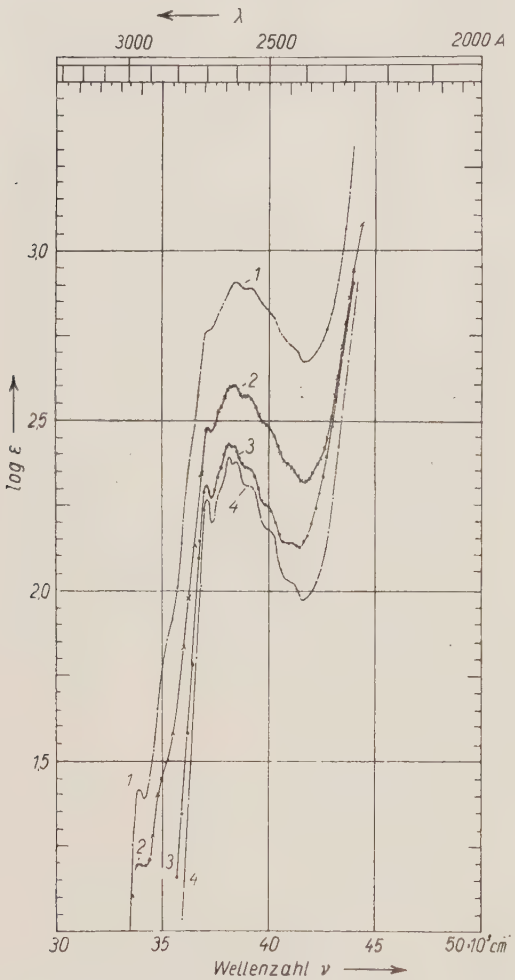


Abb. 4 Polystyrol verschiedener Reinheitsgrade, Lsgm. Chloroform. Kurve 1 Ausgangsprodukt, Kurve 2 nach mehrmaligem Umfällen aus Aceton mit Alkohol, Kurve 3 nach mehrmaligem Umfällen aus Chloroform mit n-Heptan, Kurve 4 reines Polystyrol (optisch konstant)

Außerdem tritt bei dem Spektrum des einen Polystyrolproduktes (Kurve 1) eine längerwellige Absorption mit deutlichen Maxima auf. Ein mehrmaliges Umfällen dieses Polystyrolproduktes, durch Lösen in Aceton und Fällung mit Alkohol und Lösen in Chloroform und Fällung mit n-Heptan, unter Verfolgung der Absorption brachte hier die Entscheidung, daß es sich in diesem Fall um eine zugemischte Verunreinigung handelt. Kurve 3 u. 2 zeigen die Absorptionskurven des Polystyrolproduktes nach den verschiedenen Fällungen, gemessen in Chloroform.

Der Vergleich der Absorptionskurve des ungereinigten Polystyrolproduktes mit der von monomerem Styrol, gelöst in Chloroform (Abb. 5, Kurve 1), zeigt deutlich, daß es sich bei der Verunreinigung des polymeren Produktes um nicht polymerisiertes

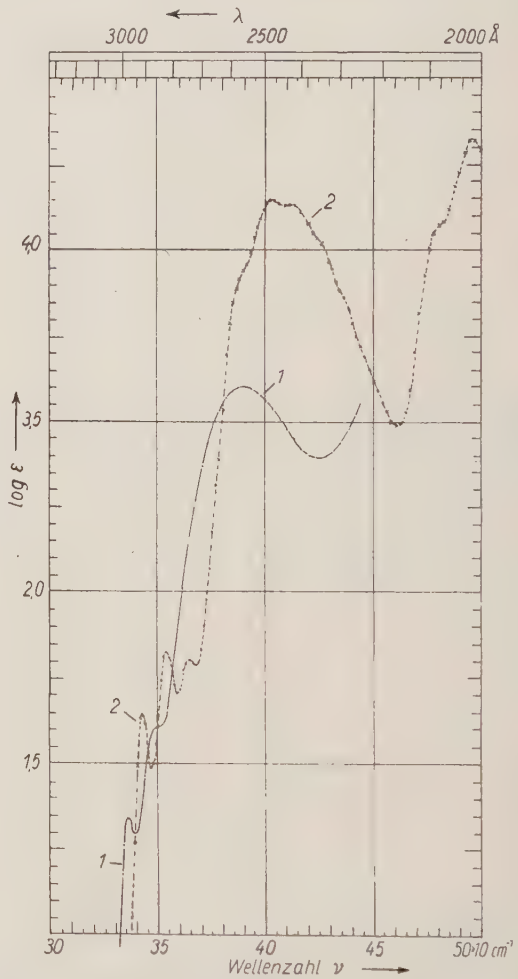


Abb. 5 Monomeres Styrol. Kurve 1 in Chloroform, Kurve 2 in n-Heptan

Styrol handelt. Das kleine Absorptionsmaximum bei ca. 33 500 cm^{-1} stimmt bei beiden Kurven in seiner Lage genau überein. Ebenso die Hauptbanden bei ca. 38000 cm^{-1}. Die Erhöhung der Hauptabsorptionsbande bei der mit monomerem Styrol verunreinigten Polystyrolprobe ist verständlich, wenn man bedenkt, daß log ε dieser Bande beim monomeren Styrol über eine Zehnerpotenz größer als bei reinem Polystyrol ist. Aus der Höhe der Absorptionsbanden bei ca. 33500 cm^{-1} und 38000 cm^{-1} des monomeren Styrols

(Abb. 5, Kurve 1) und des reinen Polystyrolproduktes (Abb. 4, Kurve 4) als Standardwert errechnet sich ein prozentualer Gehalt am monomeren Styrol von 13,3% in der Ausgangssubstanz (Abb. 4, Kurve 1) und von 7,38% in der aus Aceton mit Alkohol einmal umgefällten Polystyrolprobe (Abb. 4, Kurve 2). Aus einer empirischen Eichkurve, die aus dem U. V.-Spektrum verschiedener Gemische von Polystyrol und monomerem Styrol in Chloroform aufgestellt werden kann, läßt sich der Gehalt von Monomeren in einem Polystyrolprodukt direkt ablesen[17a]). In Abb. 5 ist außer der Absorptionskurve von Styrol in Chloroform als Lösungsmittel (Kurve 1) auch die Absorptionskurve der gleichen Substanz in Heptan als Lösungsmittel (Kurve 2) aufgetragen. Die beiden Spektren zeigen große Unterschiede in der Höhe und Lage der Banden, sowie in der Feinstruktur. Bei einem Vergleich von Absorptionskurven, wie er oben im Falle des Polystyrols und monomeren Styrols durchgeführt wurde, muß immer das gleiche Lösungsmittel gewählt werden. Das Verschwinden von C=C-Bindungen bei Polymerisationen ist immer mit charakteristischen Änderungen im U. V. Absorptionsspektrum verbunden, die in vielen Fällen eine optische Bestimmungsmethode für den Monomerenanteil in Polymeren und Copolymeren ermöglichen[17b]).

Die Absorptionskurve von ungereinigtem Latex zeigt einen flachen Auslauf nach der langwelligen Seite des Spektrums, der durch die Absorption von Verunreinigungen (begleitende Eiweißstoffe) verursacht wird. Die Reinigung des Latex nach dem Natronlaugenverfahren kann optisch am Verschwinden dieser langwelligen Absorption verfolgt werden.[9])

Verunreinigungen durch Inhibitoren und Beschleuniger lassen sich ebenfalls aus den Absorptionsspektren der Monomeren und Polymeren nachweisen und in manchen Fällen auch quantitativ bestimmen[17c]).

Empfindlicher kann der Nachweis beigemischter Verunreinigungen dadurch gestaltet werden, daß man diese durch geeignete Lösungsmittel extrahiert. So konnte bei der Extraktion von vulkanisiertem Kautschuk mit Alkohol und Aceton nach den üblichen Methoden der U.V.-Absorption eine Antioxydationssubstanz, das Phenyl-β-naphtylamin nachgewiesen werden.[18])

In Mischpolymerisaten wie z. B. Buna SS und GR-S kann der Polystyrolgehalt direkt aus den Absorptionsspektren quantitativ bestimmt werden, wenn man das Absorptionsmaximum von reinem Polystyrol als Standardwert annimmt. Eine ähnliche Methode kann für die Bestimmung eines Buna GR-S-Gehalts in Mischungen mit Naturgummi Verwendung finden. Unter Umständen muß man den Gummi zuerst extrahieren, da Spuren von Verunreinigungen wie z. B. Antioxydationssubstanzen das Ergebnis fälschen können[19]),[20]),[21]).

Schauenstein und W. Treiber[22]) bestimmten an Hand einer Reihe von Modellsubstanzen die Adsorptionsdaten der Trithiokarbonat- und der Xanthogenatgruppe. Die intensiven Hauptbanden der beiden Gruppen sind hinreichend scharf und weit genug voneinander getrennt, sodaß aus dem U.V.-Absorptionsspektrum von Viskose der Gehalt an Xanthogenatschwefel und an Trithiokarbonatschwefel in einfacher Weise quantitativ bestimmt werden kann. Im Laufe der Reife der Viskose nehmen nach analytischen Untersuchungen und übereinstimmenden U.V.-Absorptionsmessungen die Xanthogenatreste ab und der Gehalt an Trithiokarbonat und anderen Verunreinigungen zu. Die absorptionsspektroskopische Methode kann somit zu analytischen Zwekken für den Viskoseprozeß (Xanthogenierung, Reifeprozeß) herangezogen werden.

Anwendung zur Konstitutionsermittlung.

Die U.V.-Absorptionsmessung wurde in vielen Fällen mit Erfolg zur Konstitutionsermittlung bei Hochpolymeren herangezogen.

17a) Mac Govern, Grimm u. Teach, Anal. Chemistry **20** (1948) 113.

17b) A. v. Hippel u. L. G. Wesson, Ind. Engng. Chem., ind., Ed. **38** (1946) 1121, Chem. Zentralbl. **1947**, 364; Byrant, Kennedy u. Tanner, J. Chem. Soc. **1949**, 2389; Herzfeld, Rogninsky, Corrin u. Harkins, J. Polymer Sc. **5** (1950) 207; H. A. Laitinen, F. A. Miller u. T. D. Parks, J. Amer. chem. Soc. **69** (1947) 2707; J. W. Goodeve, Trans. Farady Soc. **34** (1938) 1239.

17c) F. W. Baynes u. Lt. Eby, Ind. Engng. Chem. anal. Ed. **10**, 535. Chem. Zentralblatt **1947**, 1042.

18) A. Jarryon, Rev. gén. caoutchouc **19**, 207 (1942), **20**, 155, 177 (1943); Chimie et Industrie **50** (1943) 34.

19) H. P. Kaye, Rubber Age (N. Y.) **60**, 443 (1947).

20) E. H. Meehan, J. Polymer Sci. **1**, 175 (1946).

21) E. H. Meehan, T. D. Sparks and h. A. Laitinen, ebenda **1**, 247 (1946).

22) E. Schauenstein u. E. Treiber, Melhands Textilb. B. **32**, 43 (1951).

Ein Vergleich der Messungen von gereinigtem Kautschuk und Guttapercha zeigt eine völlige Übereinstimmung der beiden Kurven. Die Art und Zahl der Doppelbindungen muß also in beiden Fällen eine sehr ähnliche sein[9]).

Auf spektroskopische Weise gelang es Herzog, Hilmer und Mitarbeitern[23]) die aromatische Natur des Lignins zu beweisen. Sie untersuchten an mehr als 60 aromatischen Substanzen den Zusammenhang zwischen Absorption und Konstitution und ordneten diese nach typischen Ähnlichkeiten in den Absorptionsspektren zu einer Anzahl U.V.-Farbfamilien. Aus chemischen und spektroskopischen Gründen lassen sich die Absorptionsspektren der Lignine nur zwei dieser U.V.-Farbfamilien zuordnen, nämlich dem Brenzcatechintypus und dem Pyrogalloltypus. Lignin baut sich nach dem spektroskopischen Befund aus Benzolkernen mit 2 oder 3 verätherten Hydroxylgruppen auf. Als Bindegruppen zwischen den einzelnen Benzolkernen sind Seitenketten mit etwa 3 C-Atomen anzunehmen, in denen sich keine Doppelbindungen oder Carbonylgruppen in Konjugation zu den Benzolringen befinden. Eine quantitative Auswertung des Ligninspektrums spricht für einen vollständigen Aufbau aus aromatischen Bausteinen.

Verwendung der Anisotropie der Lichtabsorption zur Konstitutionsermittlung

In einer Reihe von Fällen, bei denen eine orientierte Ausrichtung der Moleküle gelang, konnte eine Richtungsabhängigkeit der Lichtabsorption nachgewiesen werden. Charakteristische Banden treten z. B. unter anderen beim Hexamethylbenzol und bei p-Chinon nur dann auf, wenn der elektrische Vektor des Lichtes beim Hexamethylbenzol in der Ringebene und beim p-Chinon parallel zu den CO-Gruppen schwingt[24]) (Bild 6 und 7). Es besteht also die Möglichkeit die Lage von solchen absorbierenden Ringsystemen oder Gruppen in komplizierten Makromolekülen festzustellen, wenn es gelingt solche Moleküle gleichmäßig auszurichten.

Bei stäbchenförmigen Makromolekülen in Lösung kann durch Strömung durch eine Kapillare eine solche teilweise Ausrichtung der Moleküle, mit ihrer langen Achse in

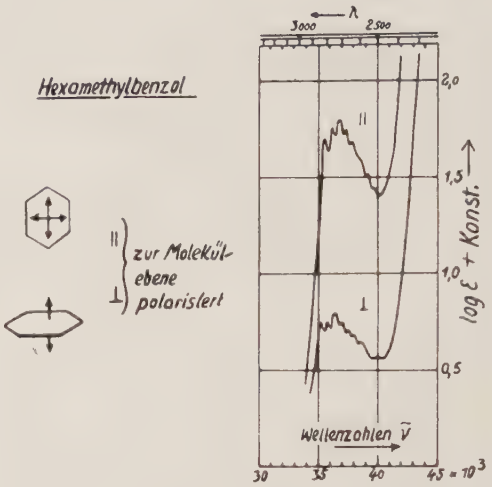


Abb. 6 Anisotropie der Lichtabsorption beim Hexamethylbenzol

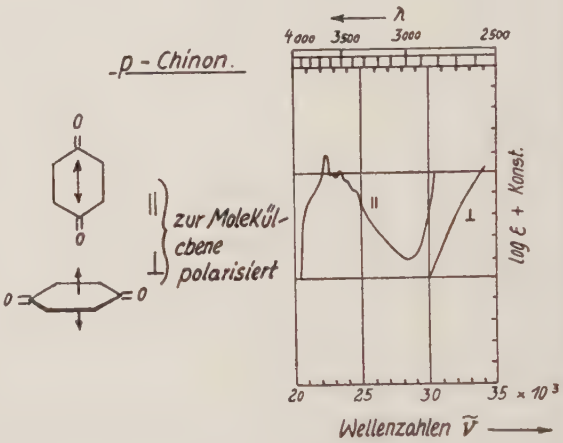


Abb. 7 Anisotropie der Lichtabsorption beim p-Chinon

Richtung der Strömung, erfolgen. Abb. 8 zeigt eine Anordnung zur Messung der Anisotropie der Lichtabsorption. Eine Quarzkapillare mit Vorratsgefäß wird vor dem Spektrographenspalt befestigt. An einem möglichst dünnen Kalkspaltkeil (Eigenabsorption ab 2200 Å), der parallel zu seiner optischen Achse geschnitten ist und unmittelbar vor dem Kollimator im Spektrographen eingebaut ist, wird das Licht in zwei senkrecht zueinander polarisierte Strahlen zerlegt, die auf der photographischen Platte zwei übereinanderliegende Spektren liefern.

Die Absorptionskurve des durch Strömung ausgerichteten Tabakmosaikvirus (Abb. 9), mit senkrecht zur Längsachse des Tabakmosaikvirus polarisiertem Licht aufgenommen, zeigt ein deutliches Maximum bei 2900 Å, das dem Tryptophan zugeordnet werden konnte und ein Maximum bei ungefähr 2600 Å, das durch Überlagerung der

[23]) Zusammenfassende Literatur. H. Mohler. Das Absorptionsspektrum der chemischen Bindung (Jena 1943), S. 157.

[24]) G. Scheibe, St. Hartwig u. R. Müller, Z. El. Chem. **49**, 383 (1943).

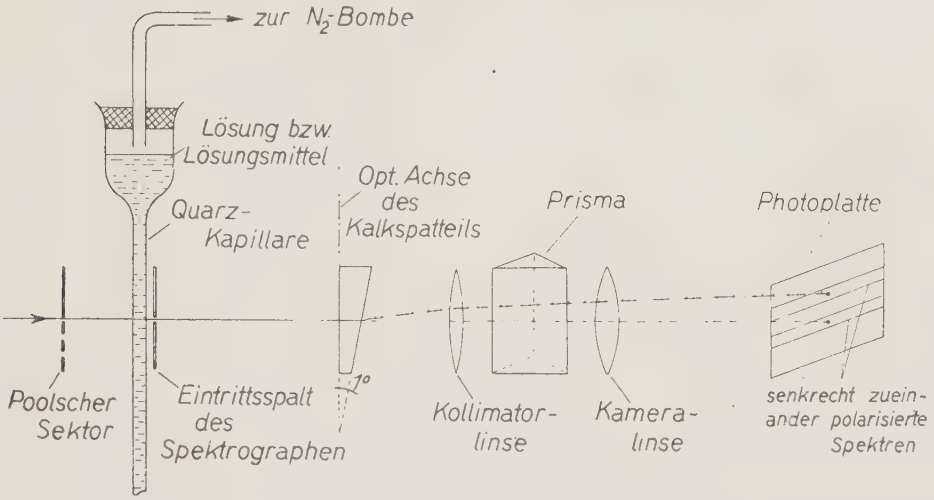


Abb. 8 Versuchsanordnung zur Messung der Strömungsanisotropie der Lichtabsorption

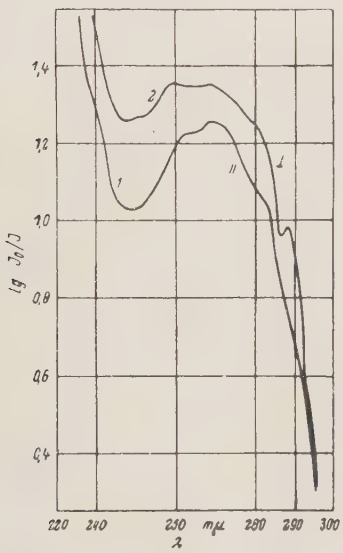


Abb. 9 Absorptionskurve des durch Strömung ausgerichteten Tabakmosaikvirus (53) m/15 Phosphatpuffer = 8; c = 4,5%
1. Elektrischer Lichtvektor parallel zur Strömungsrichtung
2. Elektrischer Lichtvektor senkrecht zur Strömungsrichtung

Spektren von Nukleinsäure und Tryptophan zustande kommt. Im parallel zur Längsachse des Moleküls polarisierten Licht nimmt log ε der beiden genannten Banden ab. Das Eiweißgerüst des Tabakmosaikvirus muß also so gebaut sein, daß die Indolringebenen des Tryptophans senkrecht zur Längsachse des Virusmoleküls stehen. Die Ribonukleinsäure ist am Eiweißgerüst so angeordnet, daß die Ebenen der Purinringe vorwiegend einander parallel und wahrscheinlich senkrecht zur Längsachse des Moleküls stehen[13]).

Eine Ausrichtung von Proteinmolekülen kann auch durch Dehnung eines Eiweißfadens erzwungen werden. Auf ähnliche Weise erhält man eine doppelbrechende Folie, wenn man einen Polystyrolfilm nahe bei der Fließtemperatur reckt und durch rasche Abkühlung dafür sorgt, daß der dadurch eingetretene energiereichere, ausgerichtete Zustand erhalten bleibt. Der Anisotropieeffekt der Benzolbande ist nur 5% und läßt auf eine geringfügige Ausrichtung der Benzolringe oder auf eine mangelhafte Parallelrichtung der Valenzketten, selbst im überreckten Polystyrol schließen[24]).

Daß im Sehnenkollagen[25]) und im von der Raupe gesponnenen Seidenfibroin[26]) eine natürliche Ausrichtung der Eiweißmoleküle vorliegt, konnte durch Anisotropiemessungen bewiesen werden.

Das Zellulosemolekül besitzt in seiner Kette keine chromophoren Gruppen, die eine anisotrope Lichtabsorption aufweisen. Färbt man jedoch die Faser mit einem substantiven Farbstoff an, wie z. B. Congorot, so wird es möglich, durch Messung der Anisotropie der Lichtabsorption des Farbstoffes die Orientierung der stäbchenförmigen Kristallite in der Faser nachzuweisen. Die linearen Farbstoffmoleküle werden also längs der Zelluloseketten so angelagert[27]), daß bestimmte Gruppen des Farbstoffmoleküls wie z. B. -N=N-, -OH, -OR, $-NH_2$, -S-, usw. mit den OH-Gruppen des Zellulosemoleküls Wasserstoffbrücken bilden. Die aromatischen Ringe des Farbstoffmoleküls nehmen bei der Anlagerung eine komplanare Lage ein. Die Abstände der zur Wasserstoffbrückenbildung befähigten Gruppen im Farb-

[25]) J. O. Fixl, O. Kratky u. E. Schauenstein, Mh. Chem. **80**, 439 (1949).
[26]) E. Schauenstein, ebenda 843.
[27]) Th. Vickerstaff, „The Physical Chemestry of Dyeing" S. 153 (London, Edinburgh 1950).

stoffmolekül stimmen bei substantiven Farbstoffen angenähert mit den Abständen der OH-Gruppen im Zellulosemolekül (10,3 Å) überein oder sie betragen ein Vielfaches dieses Abstandes[27]). Der an der Faser so adsorbierte Farbstoff kann nur Licht absorbieren, wenn der Vektor des polarisierten Lichtes in der Längsachse der Farbstoffmoleküle, also bei orientierten Zellulosemolekülen in Richtung der Zelluloseketten schwingt. J. M. Preston[28]) bestimmte auf diese Weise den Orientierungsgrad einer Anzahl von Zellulosefasern, die mit verschiedenen substantiven Farbstoffen angefärbt waren. Die erhaltenen Werte stimmten sehr gut mit denen aus Röntgenuntersuchungen überein.

Konstitutionsänderung durch äußere Einflüsse

Ein Fall, in dem eine p_H-Änderung eine Tautomerie bedingt, die die Bindungen der Hauptkette verändert, liegt vor bei dem von Schauenstein untersuchten Peptid-Peptenolgleichgewicht[29]). Bei einer Modellsubstanz mit einer Peptidbindung (Glyzyl-tyrosin-anhydrid) zeigt sich bei p_H 8,8—9,5 eine Absorptionserhöhung bei ca. 2500 Å, die nach Schauenstein auf die Bildung einer tautomeren Form, der Enolform der Peptidbindung (Peptenolform), zurückzuführen ist.

Die gleiche Absorption bei 2500 Å, die bei einer Reihe von Faserproteinen, z. B. Seidenfibroin[30]), Actomyosin[31]), Kollagen[32]), vorhanden ist oder durch äußere Einflüsse erzwungen werden kann, soll ebenfalls durch die Peptenolbindung verursacht werden. Außer der Erhöhung des p_H-Wertes wirkt nun aber auch eine mechanische Deformation (Dehnung eines Filmes) in Richtung der Bildung von Peptenolgruppen. Auch durch sie tritt die Absorption bei 2500 Å auf. Die Bildung von Peptenolgruppen bei einer mechanischen Deformation wird von Kratky und Schauenstein[29]) so erklärt, daß bei der Dehnung erst die räumlichen Verhältnisse für die Bildung von Wasserstoffbrücken zwischen den einzelnen Peptidketten (Wirtzscher Mechanismus)[32]) geschaffen werden, und es bilden sich sekundär auch ohne Änderung des p_H-Wertes Peptenolgruppen.

Bei Proteinen, die Tyrosin als Baustein im Molekülverband enthalten, wird die p_H-Abhängigkeit des Absorptionsspektrums durch die Dissoziation der phenolischen OH-Gruppen der Tyrosinbausteine, also durch eine Änderung in der Seitenkette verursacht. Die Lichtabsorption tyrosinfreier globulärer Proteine ist dagegen vom p_H-Wert weitgehend unabhängig. Crammer und Neuberger[33]) haben die Abhängigkeit der Lichtabsorption vom p_H-Wert der Lösung bei Eieralbumin untersucht und stellten im p_H-Bereich von 9,5—12 eine geringere Änderung des Spektrums fest, als sie dem Gehalt an Tyrosin entspricht. Aus den Absorptionskurven ergibt sich für die phenolische Dissoziationskonstante beim Eieralbumin ein p_K-Wert von 11,4—11,8, während für Tyrosin der p_K-Wert zu 10,1 bestimmt wurde. Die Dissoziation der phenolischen OH-Gruppe ist also im Eieralbumin erschwert. Erst im p_H-Bereich von 12—13 tritt eine wesentliche Änderung der Lichtabsorption von Eieralbumin auf, die aber bestehen bleibt, wenn man das p_H der Lösung wieder erniedrigt — also irreversibel ist. Diese Absorptionsänderung entspricht dem Denaturierungsvorgang des Eiweißes und wird nicht allein durch eine p_H-Erhöhung, sondern auch durch Säure, Hitze und Harnstoff verursacht. Crammer und Neuberger[33]) erklären diese Tatsache damit, daß bei negativen globulären Proteinen (Blockeiweiß) die phenolischen OH-Gruppen zum Teil durch Wasserstoff-Brücken zu Carboxylgruppen, Carboxyl-Ionen und SH-Gruppen blockiert sind. Auch die Rotverschiebung der Absorptionsbande oberhalb 2600 Å bei Eieralbumin in saurer Lösung von 30—40 Å im Vergleich zu der Bande einer entsprechenden Mischung von Tyrosin und Tryptophan (Eieralbumin mit einem MG von 43000 enthält 10 Tyrosin- und 3 Tryptophangruppen je Molekel) findet in der Annahme von Wasserstoffbrücken eine Erklärung. Durch die Blockierung können im nativen Eiweiß nur 20—30% der vorhandenen OH-Gruppen dissoziieren. Erst

[28]) J. M. Preston, J. Soc. Dyers Col. **47**, 312 (1931).

[29]) O. Kratky u. E. Schauenstein, Vortrag auf d. biophys. Arbeitstagung Mosbach 1949; Z. Naturforsch. **5b**, 281 (1950); E. Schauenstein, Mh. Chemie **80**, 821 (1949).

[30]) E. Schauenstein, J. O. Fixl u. O. Kratky, Mh. Chemie **80**, 143 (1949).

[31]) E. Bürgermeister u. E. Schauenstein, ebenda 310.

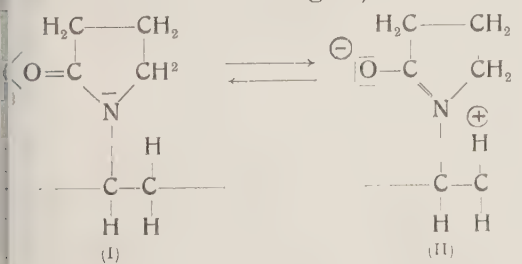
[32]) K. Wirtz, Z. Naturforsch. **2b**, 94, 314 (1947); **3b**, 131 (1948).

[33]) J. L. Crammer u. A. Neuberger, Biochem. J. **37**, 302 (1940).

durch die Denaturierung des Eieralbumins werden weitere OH-Gruppen für die Dissoziation frei. Die Änderung des Absorptionsspektrums von Eieralbumin im p_H-Bereich von 12—13 entspricht der Dissoziation von 50—60% der vorhandenen OH-Gruppen.

In anderen Fällen kann jedoch eine Erleichterung der Dissoziation der phenolischen OH-Gruppen in Proteinen eintreten. Ein Vergleich der Lichtabsorptionsmessungen in verschiedenen p_H-Bereichen von entsprechenden Mischungen von Tyrosin und Tryptophan und denen von Bluteiweißkörpern (Albumin und Globulin) zeigte, daß bei diesen Eiweißkörpern die phenolischen OH-Gruppen der Tyrosinbausteine zum Teil bereits in neutraler Lösung dissoziiert sind[34]). Diese Erscheinung wird von Stensström und Reinhard so gedeutet, daß in die Peptidkette Diaminosäuren, wie Arginin und Lysin, eingebaut sind. Wenn in der Peptidkette ein Teil der Tyrosinbausteine direkt mit Diaminosäurebausteinen verknüpft ist, so kann die phenolische OH-Gruppe des Tyrosins unter dem Einfluß der unmittelbar benachbarten freien Aminogruppe enolisieren, und es ist damit schon in neutraler Lösung ein Zustand fixiert, der sonst nur in alkalischer Lösung beständig ist[34a]).

Die Fluoreszenzlöschung im Zusammenhang mit der Absorptionsmessung gibt einen Hinweis dafür, daß im Kollidon (Polyvinylpyrrolidon) in wässriger Lösung die Pyrrolidonbausteine weitgehend in der mesomeren Form II vorliegen[6]).



(I) (II)

Gibt man zu Eosin im p_H-Bereich unter 4 Kollidon, so erfolgt bei einem Konzentrationsverhältnis 1 Eosin : 1—2 Pyrrolidonresten eine Fluoreszenzlöschung bis auf 20%, ohne daß das Absorptionsspektrum wesentlich verändert wird. Diese Tatsache kann nur so gedeutet werden, daß die Pyrrolidonbausteine weitgehend in der mesomeren Form II vorliegen, also einen starken Dipol bilden, an dessen positivem Ende sich die negativen Farbstoffmoleküle anlagern, wobei die Wasserhüllen der Ionen und Dipole erhalten bleiben. Das Absorptionsspektrum wird also weder durch Van der Waals-Bindung der Farbstoffe an die Pyrrolidonreste, noch durch eine Polymerisation der Farbstoffmoleküle untereinander beeinflußt. Bei der perlschnurartigen Aufreihung der Farbstoffionen durch die weitreichenden Polkräfte des Kollidons kann nach dem Perrin-Foersterschen Mechanismus ein Energieaustausch zwischen den Farbstoffmolekülen erfolgen. Wenn in die Farbstoffmolekelreihen von Zeit zu Zeit ein Doppelmolekül eingebaut ist, so erfolgt an diesem die Fluoreszenzlöschung. Die Zahl der Doppelmoleküle ist dabei so klein, daß sie sich optisch durch eine Änderung des Absorptionsspektrums nicht bemerkbar machen.

Konservative Lichtabsorption

Bei den Absorptionsmessungen von Hochpolymeren und der Auswertung der Kurven muß die Lichtschwächung, die durch Streuung an den Makromolekülen verursacht wird (konservative Absorption) berücksichtigt werden, die besonders im kurzwelligen Spektralbereich große Fehler in der konsumptiven Absorption verursachen kann. Da sich konservative und konsumptive Absorption additiv verhalten, ist eine Korrektur der Meßergebnisse möglich. Man muß dazu in einem Gebiet, in dem der gemessene Stoff keine Eigenabsorption aufweist, die Streuabsorption bestimmen. Trägt man dann den Logarithmus der scheinbaren Extinktion gegen den Logarithmus der Wellenzahl ν auf, so ergibt die Neigung dieser Geraden den Exponenten n des Streugesetzes:[35]) [36])

$$E_{\text{Streu}} = \text{Konst.} \cdot \nu^n .$$

Im Gebiet überwiegend konsumptiver Absorption wird daraus die konservative Absorption berechnet und von der ersteren abgezogen.

Die Messung der Lichtstreuung von Lösungen Hochpolymerer können über Molekulargewicht, Gestalt, Verteilung usw. der Makromoleküle Aufschluß geben. Es sei an dieser Stelle nur auf eine zusammenfassende Literaturstelle verwiesen[37]).

[34]) W. Stensström u. M. Reinhard, J. Biol. Chemistry **66**, 819 (1925).

[34a]) Sammelreferat H. Dannenberg, Angew. Chem. **63** (1951) 208.

[35]) G. Schramm u. H. Dannenberg, Ber. dtsch. Chem. Ges. **77**, 53 (1944).

[36]) E. Treiber u. E. Schauenstein, Z. Naturforsch. **4b**, 252 (1949).

[37]) H. Mark, „Light Scattering in Polymer Solutions" Frontiers in Chemistry **5**, p. 121 (New York).

Zusammenfassung

Durch die Einführung lichtelektrischer Meßmethoden und durch die Entwicklung von Geräten wie dem amerikanischen Beckman- und dem englischen Unicam-Spektralphotometer ist eine rasche und bequeme Aufnahme der U.V.-Absorptionsspektren möglich geworden. Auch bei künstlichen und in der Natur vorkommenden Hochpolymeren kann die U.V.-Absorptionsspektroskopie zu qualitativen und quantitativen analytischen Zwecken, wie z. B. zum Nachweis von Verunreinigungen, Feststellung des Reinheitsgrades, oder zum Nachweis und zur Bestimmung von einzelnen Bausteinen herangezogen werden. Ebenso besitzt sie als Hilfsmittel für die Konstitutionsermittlung bei Hochpolymeren große Bedeutung. Da für die Untersuchungen nur geringe Substanzmengen benötigt werden, ist die absorptionsspektroskopische Methode besonders für die biologische Chemie, z. B. für die Eiweißchemie, wertvoll. Zum Studium der Tautomerie, Mesomerie oder reaktionskinetischer Versuche ist diese Methode besonders geeignet, weil sie nicht in den Reaktionsablauf eingreift.

Anmerkung bei der Korrektur

Messungen am Tyrosin im p_H-Bereich von 2—14, die 1944 von St. Hartwig mit der photographischen Methode am physikalisch-chemischen Institut (T. H. München) durchgeführt wurden (unveröffentlicht) und die mit einer lichtelektrischen Methode jetzt von H. Unterbirker wiederholt wurden, haben gezeigt, daß die Absorptionsbande, die von Schauenstein am Glyzyltyrosinanhydrid der Peptonolform zugeschrieben wurden, auch in genau gleicher Weise am Tyrosin selbst auftritt. Auch Messungen an einfachen Polypeptiden haben die Absorption der Peptenolform bei 2500 Å nicht bestätigt. Weitere Arbeiten zur Klärung dieser Unstimmigkeit sind bei uns im Gange.

Diskussionsbemerkungen:

Hoffmann-Ostenhof (Wien). Die als Peptenolbildung bezeichnete Umlagerung der Doppelbindungen in Proteinen oder Polypeptiden, wie sie von Schauenstein am Institut von Kratky beobachtet wurde, macht ältere Befunde von Abderhalden und japanischen Forschern über die Isolierung von Diketopiperafiden aus Proteinhydrolysaten verständlich, da Peptenolstrukturen sehr leicht in Diketopiperafide übergehen dürften.

W. Kern (Mainz) Es sind noch einige wesentliche Fragen der Konstitution des Polystyrols offen. Nachdem durch markierte Peroxyde Polystyrole mit markierten Endgruppen (Molgewichte 10^4 bis $> 10^5$) hergestellt werden konnten, wäre es von großem Interesse, diese Endgruppen spektralanalytisch bestimmen zu können. Auch der Feststellung von Verzweigungen und von Unregelmäßigkeiten im Kettenbau kommt große Bedeutung zu. Können spektrographische Methoden zur Lösung dieser Probleme beitragen?

A. Dobry (Paris). I. Wenn ich richtig verstanden habe, ist, der ausführlichen Mitteilung von Herrn Prof. Scheibe zufolge, das Spektrum des Polymeren mit dem Spektrum der entsprechenden monomeren Einheit identisch. In anderen Worten, man hat keine neuen Absorptionsbanden festgestellt, die derjenigen entsprächen, die der Vortragende bei der „Polymerisation" einiger Farbstoffe vor Jahren gefunden hat. In den wenigen Fällen, wo ein neues Absorptionsmaximum existiert (z. B. beim Polyvinylalkohol), hat man den eventuell eingebauten Katalysator dafür verantwortlich gemacht. Nun habe ich unlängst in einem Falle, und zwar bei Polyacrylonitril, eine neue Absorptionsbande, die bei der Polymerisation entsteht, festgestellt. Sie scheint tatsächlich von dem makromolekularen Bau zu stammen. Das Polyacrylonitril war bis jetzt optisch nicht untersucht worden wegen seiner Unlöslichkeit in den üblichen Lösungsmitteln. Ich habe ein Lösungsmittel gefunden, von dem ich an anderer Stelle berichten werde, welches optisch durchlässig ist bis zum extremen U.V. und welches infolgedessen die spektrale Untersuchung der Substanz gestattet. Das durch Polymerisation entstehende Maximum liegt bei 2650 Å. Um sicher zu sein, daß die neue Absorptionsbande nicht von dem Katalysator stammt, habe ich Polyacrylonitrile verwendet, die auf drei verschiedene Weisen polymerisiert worden waren. Der Katalysator war in einem Falle Kaliumpersulfat, im zweiten Falle Kaliumpersulfat und -bisulfit, im dritten Fall war überhaupt kein Katalysator zugegen: die Polymerisation wurde durch langsame Neutronen in Abwesenheit aller fremden Substanz angeregt. In allen drei Fällen habe ich dieselbe Polymerisationsbande vorgefunden. Es ist höchst unwahrscheinlich (aber ohne chemische Analyse nicht einwandfrei ausgeschlossen), daß in allen drei Fällen freie Radikale mit denselben neuen funktionellen Gruppen gebildet und in das Polymere eingebaut werden und so für das neue Absorptionsmaximum verantwortlich werden. Die ausführliche Untersuchung ist im Gange.

Wenn die neue Bande tatsächlich von der Polymerisation stammt, ist das abweichende Verhalten des Polyacrylonitrils, verglichen mit dem der anderen Polymeren, der Gegenwart der dreifachen Bindung in der Nitrilgruppe zuzuschreiben. Zwar sind das keine konjugierten Bindungen, aber da die Nitrilgruppen im Polymeren sterisch nahe beisammen liegen, kann diese Tatsache eine besondere Elektronenlabilität hervorrufen.

II. Die Änderung des Spektrums von Eosin durch Serumalbumin wurde auch von G. Oster (J. de chim. phys. **48**, 217 (1951)) untersucht. Seine Resultate stehen im Widerspruch zu der Annahme der gegenseitigen Orientierung der Farbstoffmoleküle durch Adsorption an das Albumin: jedes Eiweißmolekül adsorbiert wenig Farbstoffmoleküle, höchstens 14. Die Verschiebung des Spektrums muß also eher einer anderen Ursache zugeschrieben werden.

Schlußreferat: G. Scheibe und R. Fauß (München).

Auf die Frage von Herrn Kern möchte ich antworten, daß zweifellos spektrographische Methoden in den Feinbau von Hochpolymeren weiteren Einblick geben können, doch darf man die Möglichkeit nicht überschätzen. Die Möglichkeit zur Bestimmung von Endgruppen ist z. B. gerade im Polystyrol ungünstig, weil die Absorption der Benzolkerne verhältnismäßig langwellig liegt und damit die Absorption von Karboxyl-Gruppen und ähnlich kurzwellig absorbierenden Gruppen völlig verdeckt. Nur wenn man z. B. die Benzoesäureperoxydmoleküle durch Anhängen von Gruppen

die die Absorption nach längeren Wellen verschieben markiert, kann man hoffen, die Endgruppen festzustellen. Bei anderen Polymerisaten aus Vinylazetat, Vinylchlorid. Acrylsäurenitril, die erst in der Gegend bei 2300 Å zu absorbieren beginnen, liegen die Verhältnisse günstiger. Greifen bei der Polymerisation Gruppen in die Benzolringe des Styrols ein, so wird die Feinstruktur des Benzolringes merklich verändert, doch wird man diese Veränderung auch bei sehr exakter Messung erst feststellen können, wenn mindestens 10—20% der Benzolringe des Polystyrols auf diese Weise verändert wurden. Zweifellos lassen sich aber noch manche Methoden zur Strukturbestimmung von Hochpolymeren auf der Basis der Lichtabsorption entwickeln.

Frau Dobry möchte ich antworten, daß das Polyvinylpyrrolidon und Eiweißmoleküle, z. B. Serumalbumin oder Ovalbumin sich insofern ähnlich verhalten als bei Zugabe von dem betreffenden Eiweiß, z. B. zu Eosin-Lösung zunächst eine Löschung und dann ein Wiederanstieg der Fluoreszenz erfolgt. Ein Unterschied besteht darin, daß beim Polyvinylpyrroliden erst bei sehr hohen Konzentrationen die Absorptionsbande des Eosins verschoben wird, beim Eiweiß dagegen schon bei geringen Zusätzen. Man muß daraus schließen, daß beim Eiweiß eine Bindung durch van der Waalssche Kräfte wesentlich leichter erfolgt. Diese Untersuchungen werden mit K. Zimmermann und E. Schmidt demnächst veröffentlicht werden.

Aus dem AEG-Röntgenlaboratorium, Berlin

Bestimmung der statistischen Strukturparameter der Mizellgitter hochmolekularer Faserstoffe*)

Von R. Hosemann

Mit 6 Abbildungen

(Eingegangen am 30. Oktober 1951)

1. Einführung

Es ist allgemein bekannt, daß die meisten Hochmolekularen nicht als wirkliche Kristalle anzusprechen sind. Dies zeigt sich schon an ihrem äußeren Habitus. Um zu Aussagen über den molekularen oder atomaren Aufbau eines Stoffes zu kommen, untersucht man bekanntlich seine Röntgeninterferenzen. Leider fehlte bis vor kurzem aber eine umfassende Interferenztheorie zur Interpretation dieser Röntgendiagramme. Die Ansichten über den molekularen Aufbau des gleichen Präparates konnten deshalb je nach der von einem Bearbeiter bevorzugten Auswertungsmethode und den ihm vorschwebenden Modellvorstellungen selbst bei Vorliegen durchaus gleicher Röntgendiagramme recht verschieden sein.

Ein Beispiel hierfür bildet die Zellulose. Aus der Abschätzung der nur schwachen, diffusen, zwischen den Zellulosereflexen liegenden kohärenten Streustrahlung und der Integralintensität in den Reflexen zieht Hengstenberg mit Mark für sehr schonend und sorgfältig entbastete Präparate nativer Zellulose den Schluß, daß „erhebliche Gitterfehler bei ihnen nicht statthaben können“[1]). Zu ganz anderen Ergebnissen an den gleichen Präparaten kommt einige Jahre später P. H. Hermans, der mittels einer quantitativen „background-analysis“ nach Goppel-Arlmann[2]) für den diffusen Streuanteil selbst bei bestkristallisierender Zellulose nicht unter 30% der gesamten Streuintensität findet und daher von einem mindestens 30% betragenden „amorphen“ Anteil in den Fasern spricht[3]). In einer späteren Diskussion wurde allerdings ergänzend hierzu festgestellt, daß man statt „amorph“ unmißverständlicher „röntgenamorph“ zu sagen hat und darunter einen Stoff versteht, der in bezug auf gewisse Partien seines Röntgendiagrammes wie ein amorpher, also keine diskreten Reflexe erzeugender Stoff wirkt[4]). Was dieses „amorph“ nun im physikalischen Raum vorzustellen hat, ist dabei durchaus noch ungeklärt. Denn ein an sich „gestaltloser“ Körper, wie etwa ein Glas, kann durchaus in seinen Röntgendiagrammen „Kristallreflexe“ zeigen, während makroskopisch-kristalline Substanzen wie gewisse Globuline in ihren Röntgendiagrammen eine Reihe „amorpher“ oder flüssigkeitsstruktureller Züge aufweisen können.

Randall schließlich ordnet die organischen Faserstoffe überhaupt den „amorphen Stoffen“ ein, wobei er unter amorph interessanterweise in erster Linie „mikrokristallin“ versteht. Die etwa vorhandenen Kri-

*) Vorgetragen auf der Tagung der Kolloid-Gesellschaft am 29. und 30. September 1951.

[1]) Mark, H., Allgemeine Grundlagen der hochpol. Chem., S. 204 (Leipzig 1940).

[2]) Goppel, J. M., Appl. Soc. Res. A. **1**, 3, 13 (1947). Arlmann, J. J. ibid. A. 1, 347 (1947).

[3]) Hermans, P. H. u. A. Weidinger, J. Appl. Phys. **19**, 491 (1948); J. Pol. Sci. **4**, 135 (1949).

[4]) Hermans, P. H. u. Disk. Bem. Koll.-Z. **120**, 3 (1951).

stallite bestehen aus so wenigen Gitterzellen, daß ihre Reflexe „correspondingly indefinite“ sind[5]). Da die Hypothese „röntgenkristalliner“ und „röntgenamorpher“ Anteile allein zu weiteren Widersprüchen führt, diskutiert Bear die diskontinuierlichen Kleinwinkelreflexe der Kollagenfasern derart, daß er längs der Faserachse neben kristallinen Anteilen flüssigkeitsähnliche Strukturen einführt, deren Streuintensität etwa nach der Flüssigkeitstheorie von Debye-Menke zu berechnen ist[6]). Das Bearsche Fasermodell der corrugated und mixed perfect—imperfect fibril[7]) befriedigt aber insofern nicht, als in gewissen Gitterbereichen die Interferenztheorie der Kristalle nach Laue-Bragg, in anderen diejenige von Debye-Menke u. a. angewandt wird und damit ganz wesentliche Voraussetzungen in die Modelle gesteckt werden, deren Gültigkeit eigentlich erst bewiesen werden muß.

In der Interferenztheorie des „idealen Parakristalls[8])“ konnte nämlich gezeigt werden, daß die Interferenztheorie der Kristalle von Laue-Bragg[9]), der einfach gebauten Flüssigkeiten nach Debye-Menke und Zernicke-Prins[10]) und der amorphen Körper nach Guinier[11]), Hosemann[12]), Warren[13]) u. a. nur entartete Sonderfälle eines viel allgemeineren Phänomens darstellen und je nach den quantitativen Beziehungen zwischen gewissen Gitterstatistiken nur in gewissen Streuwinkelbereichen Gültigkeit haben. Hier soll diese Interferenztheorie des idealen Parakristalls angewandt werden auf die Kleinwinkelstreuungen verschiedener natürlicher und eines synthetischen Eiweißkörpers sowie einer wieder gefällten Zellulose. Dabei wird mittels dieser sehr allgemeinen Theorie nur der relative Intensitätsverlauf der einzelnen Reflexe diskutiert, wobei durch einfaches Abzählen der existenten, diskreten Reflexe die Schwankungstensoren der Zellenkantenvektoren der untersuchten Gitter erhalten werden. Ich möchte betonen, daß eine Diskussion des gesamten relativen Intensitätsverlaufes nach Photometrierung gleichfalls möglich wäre. Die allgemeine Theorie gibt den gesamten Intensitätsverlauf bis in die kleinsten Feinheiten wieder, wobei man dann neben den mittleren Schwankungsquadraten den Gesamtverlauf der Statistiken der Kantenvektoren erhält. Die hier dargelegte Auswertung ist denkbar einfach und führt immer dann zu eindeutigen Resultaten, wenn nicht zu wenig Reflexe existieren. Die umfassende mathematische Darstellung des Auszählverfahrens findet man an anderer Stelle[14]).

Zum Sprachgebrauch ist noch das Folgende zu bemerken:

Bei den hier diskutierten Stoffen beobachtet man bei teilweise sehr kleinen Streuwinkeln recht ausgeprägte „diskontinuierliche“ Reflexe, die eindeutig auf große Gitterzellen („Makrozellen“) eines parakristallinen „Makrogitters“ schließen lassen. Aus der Lage der Reflexe bestimmt man in bekannter Weise nämlich den statistischen Mittelwert der Kantenvektoren. Statt Makrogitter kann man auch, wenn man will, „Mizellgitter“ sagen. Eine Makrozelle enthält je nach Bauschema eine oder mehrere Mizellen, die jeweils in eine ihnen zugeordnete Umgebung eingebettet sein können. Unter „Mizelle“ versteht man einen Mikrokristalliten mit gewissen inneren Gitterstörungen. Die ihm zugeordnete Umgebung kann als noch stärker gestörter („röntgenamorpher“) Bereich aufgefaßt werden, kann aber auch „Fransen“ und hochdisperse Splitter der eingebetteten Mizellen enthalten.

Alle diese Bezeichnungen treffen aber den Kern des physikalischen Erscheinungsbildes nur qualitativ, weshalb es auch nicht Wunder nehmen darf, wenn die bisherigen, auf derartigen Begriffen aufgebauten Untersuchungsmethoden nicht zu quantitativ eindeutigen Ergebnissen führen konnten. Es ist darum auch verständlich, wenn viele Forscher der Röntgenmethode als solcher ein beschränktes Gewicht beigemessen haben und sie nur als Hilfsmethode verwendeten und gewisse spezielle Ansichten durch sie zu bestärken, oder zu verwerfen versuchten. Die kaum 40 Jahre währende Geschichte

[5]) Randall, J. T., the Diffr. of X-Rays and Electrons by amorphous solids, liquids and gases, S. 200 (London 1934).

[6]) Debye, P. u. H. Menke, Erg. d. techn. Röntgenkde. **2**, 1 (1931).

[7]) Bear, R. S. u. O. E. A. Bolduan, Act. Cryst. **3**, 236 (1950).

[8]) Hosemann, R., Z. Phys. **128**, 1, 465 (1950).

[9]) Laue, M. v., Ann. Phys. **41**, 989 (1913).

[10]) Zernicke, F. u. J. A. Prins, Z. Phys. **41**, 184 (1927).

[11]) Guinier, A., Thes. Ser. A. (Paris) **1854**, **2721** (1939).

[12]) Hosemann, R., Zeitschr. f. Phys. **113**, 751 (1939); Kolloid-Z. **117**, 13 (1950); **119**, 129 (1950).

[13]) Warren, W. E. u. J. Biscoe, J. Appl. Phys. **13**, 364 (1942).

[14]) Hosemann, R., Act. Cryst. 4 (1951).

[15]) Kratky, O., Phys. Z. **34**, 482 (1933); Mh. Chem. **76**, 313 (1946).

der Röntgenstrukturanalyse ist ja erfüllt mit schweren Irrtümern. Ich erinnere nur an den über Jahre geführten Kampf um die Existenz oder Nichtexistenz von „kleinen Bausteinen" in Faserstoffen, der nur deshalb entstehen konnte, weil bei den Beteiligten die physikalisch-mathematische Begriffsbildung des Interferenzphänomens nicht genügend präzisiert war.

Es soll im folgenden nun am Beispiel der parakristallinen Mizellgitter gezeigt werden, wie man unter Einführung verschiedener Gitterstatistiken zu einer hypothesenfreien und quantitativen Beschreibung des feinstrukturellen Aufbaues nichtkristalliner Stoffe gelangt. Die Gültigkeitsgrenzen der hierbei benutzten Theorie des „Parakristalls" sind an anderer Stelle ausführlich diskutiert[16]).

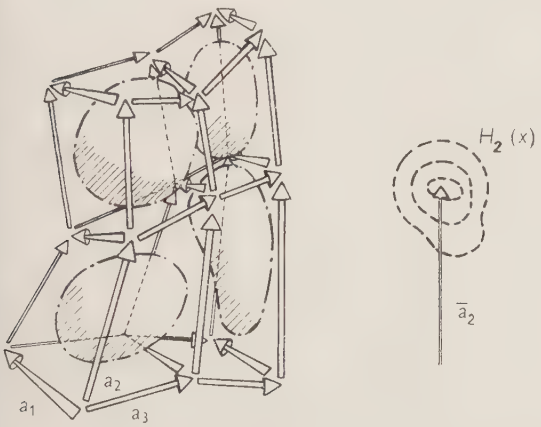


Abb. 1 Modell des idealen Parakristalls. a_1, a_2, a_3, die Zellenkantenvektoren, die eine Gitterzelle des Parakristalles ausspannen, innerhalb derer die Elektronen der Gitterzelle verteilt sind (schematisch durch —.—.—.—.—. umrandet). Rechts: die Häufigkeitsstatistik $H_2(x)$ des Kantenvektors a_2 durch Niveaulinien (— — — —) gleicher Häufigkeit dargestellt mit dem statistischen Mittelwert $\bar{a}_2$

2. Mathematische Hilfsmittel

Es seien a_1, a_2, a_3 drei nichtkomplanare Kantenvektoren, die die Gitterzelle irgendeines Parakristalls aufbauen (Abb. 1). Dieses parakristalline Gitter sei aber mit Kratky[15]) nun derart verwackelt, daß $a_k = x$ in jeder Gitterzelle mit der gleichen beliebigen, aber festen, für das betreffende Gitterwerk charakteristischen Häufigkeit $H_k(x)$ vorkomme, wobei für k der Wert 1, 2 oder 3 eingesetzt werden kann. Da jede Gitterzelle aus Zellenkanten a_k aufgebaut ist, muß die statistische Häufigkeit H_k stets normiert sein zu:

$$\int H_k(x)\, dv_x = 1, \tag{1}$$

wobei dv_x ein Volumelement am Orte x, dem Endpunkt des Radiusvektors x im physikalischen Raum ist und das Integral über den ganzen Raum erstreckt werden muß. Man zeigt leicht[16]), daß diese als „Gitterstörung zweiter Art" benannte Verwacklung in speziellerer Form in der Debyeschen Flüssigkeitstheorie[6]) gleichfalls enthalten ist. Das Gitter entartet mit verschwindender Verwacklung in dasjenige eines Kristalls. Es haben dann alle Vektoren a_i innerhalb des Gitters die gleiche Größe, H_1 entartet in eine „Punktfunktion", oder allgemein:

$$H_k(x) \xrightarrow{\text{Kristall}} P^1(x - a_k),$$

wobei

$$P^1(x - a_k) = 0$$

für alle

$$x \neq a_k \tag{2}$$

mit

$$\int P^1(x - a_k)\, dv_x = 1.$$

Es bezeichne ferner $\bar{a}_k$ die mittlere Größe des Zellenkantenvektors a_k

$$a_k = \int x\, H_k(x)\, dv_x. \tag{3}$$

Es sei s_0 der Einheitsvektor der einfallenden, s derjenige der kohärent gestreuten Röntgenstrahlung, λ die Röntgenlängenwelle, 2ϑ der Streuwinkel und b der „reziproke" Ortsvektor im Fourierraum:

$$b = \frac{s - s_0}{\lambda}; \qquad b = \frac{2 \sin \vartheta}{\lambda}. \tag{4}$$

Dann liegen Reflexe an den Stellen

$$b_h = h_1 b_1 + h_2 b_2 + h_3 b_3 \tag{5}$$

mit

$$b_1 = \frac{[a_2\, a_3]}{v_r}; \qquad b_2 = \frac{[a_3\, a_1]}{v_r}; \qquad b_3 = \frac{[\bar{a}_1\, \bar{a}_2]}{v_r}, \tag{6}$$

wobei h_1, h_2, h_3 ganze positive oder negative Zahlen sind, b_1, b_2, b_3 den Zellenkanten der reziproken Gitterzelle entsprechen und

$$v_r = \bar{a}_1\, \bar{a}_2\, a_3, \tag{7}$$

das von den mittleren Kantenvektoren ausgespannte Volumen einer Gitterzelle im physikalischen Raum ist. Die eckigen Klammern in Gleichung (6) stellen Vektorprodukte dar. Sobald nun die Statistiken H_k keine Punktfunktionen nach Gleichung 2 sind, werden die Reflexe mit wachsendem b_h immer diffuser und fließen mehr und mehr ineinander über, um bei genügend großen Streuwinkeln ein Kontinuum ohne jegliche Erhebungen zu ergeben. Ist nämlich x_b die Komponente des Vektors x in Richtung b

[16]) Hosemann, R., Tagungsheft d. dt. mineralog. Ges. Sektion Krist.-Kde. (1951).

$$x_b = \frac{(xb)}{|b|} \,. \tag{8}$$

wobei die Klammern das skalare Produkt beider Vektoren bezeichnet, und ist

$$\Delta^2 a_{kb} = \int (x_b^2 - \overline{a_{kb}}^2)\, H_k(x)\, dv_x \,. \tag{9}$$

das mittlere Schwankungsquadrat des Kantenvektors a_k in dieser Richtung b, so zerfließen alle in der Nachbarschaft der Fläche

$$|b|\, \Delta a_{lb} \sim 0{,}24 \tag{10}$$

liegenden Reflexpaare ($h_1 h_2 h_3$) und ($h_1 + 1$, h_2, h_3) so stark ineinander, daß der Mittelwert ihrer Maximalintensitäten nur noch viermal so groß ist wie die Intensität an der Stelle ($h_1 + 1/2$, h_2, h_3) genau zwischen diesen beiden fast „zusammengewachsenen" Reflexen. Die durch Gleichung (10) für jeden Kantenvektor a_k definierte b-Fläche hat im Fourierraum in erster guter (= Gausscher) Näherung die Gestalt eines dreiachsigen Rotationsellipsoides, dessen Mittelpunkt bei $b = 0$ liegt und das umso größere Hauptachsen hat, je kleiner die mittlere Schwankung Δa_{kb} in der betreffenden Hauptachsenrichtung ist. Innerhalb der durch Gleichung 10 (L) gegebenen Fläche sind also alle in Richtung b_1 benachbarten Reflexe deutlich voneinander getrennt derart, daß der Sattelwert des Intensitätsminimums zwischen ihnen weniger als ein Viertel ihrer Maximalintensitäten beträgt. Außerhalb des Rotationsellipsoides dagegen verwachsen solche Reflexpaare immer stärker ineinander.

Die Gleichungen (5) bis (10) vereinfachen sich beträchtlich, wenn man sich auf orthogonale Kristallsysteme beschränkt, in denen die Hauptachsen der Schwankungstensoren (9) parallel zu diesen drei orthologonalen Kristallachsen liegen. Es bezeichnen nun Δa_{11} die Schwankung des Vektors a_1 in Richtung von a_1 und Δa_{12} die Schwankung von a_1 in der dazu senkrechten Richtung von a_2. Es ist also

$$g_1 = \frac{\Delta a_{11}}{\bar{a}_1}$$

als mittlere relative Schwankung des Betrages des Vektors a_1 zu bezeichnen, während

$$\beta_{12} = \frac{\Delta a_{12}}{\bar{a}_1}$$

den mittleren Schwankungswinkel von a_1 in der Richtung von a_2 im absoluten Bogenmaß angibt. Aus (6) folgt für die Lage der Reflexe

$$|b_k|\, |a_k| = h_k \,, \tag{11}$$

wobei die ganze Zahl h_k also angibt, in wievielter Ordnung der Reflex auftritt. Aus (10) folgt dann

$$g_1 = \frac{0{,}24}{h_1} \,. \tag{12}$$

Wenn beispielsweise der Reflex (500) noch so deutlich vom Reflex (400) getrennt ist, daß der zwischen beiden Reflexen liegende Sattelwert des „diffusen Untergrundes" schwächer ist als ein Viertel des Mittelwertes der Maximalintensitäten der Reflexe, während das Reflexpaar (500) und (600) schon so stark ineinander verwachsen ist, daß der zwischen ihnen liegende Sattelwert höher liegt als ein Viertel des Mittelwertes ihrer Maximalintensitäten, so beträgt die relative Schwankung des Betrages von a_1 etwa $g_1 \sim 0{,}05$, also 5%. In gleicher Weise folgt für den mittleren Schwankungswinkel β_{12}:

$$\beta_{12} = \frac{0{,}24}{h_2} \cdot \frac{a_2}{\bar{a}_1} \,. \tag{13}$$

Wenn also beispielsweise die Reflexe (020) und (120) noch gut, die Reflexe (040) und (140) aber nicht mehr ausreichend in dem oben angegebenen Maße voneinander getrennt sind, so ist $\beta_{12} \sim 0{,}08\, \bar{a}_2/\bar{a}_1$. Multipliziert man die rechte Seite von (12) mit 100, die rechte Seite von (13) mit $360/2\pi = 57{,}2$, so erhält man die relativen Schwankungen g_1, g_2, g_3 (kurz g_k) der Beträge der Kantenvektoren in Prozenten, die mittleren Schwankungswinkel β_{12}, β_{13}, β_{21} ... (kurz β_{kr}) der Kantenvektoren a_k in Richtung a_r im metrischen Winkelmaß:

$$g_k\,(\%) = \frac{24}{h_k} \,; \qquad \beta_{kr}\,(^\circ) = \frac{14}{h_r} \cdot \frac{a_r}{\bar{a}_k} \,. \tag{14}$$

Durch einfaches Abzählen der in den Richtungen k nicht zusammengewachsenen Reflexe längs der Richtung k bzw. r erhält man also aus (14) die mittleren statistischen Schwankungen des Zellenkantenvektors k in allen drei Richtungen der Hauptachsen seines Schwankungstensors. Führt man in (10) statt des Zahlenfaktors 0,24 einen etwas höher liegenden Wert ein, so liegt die kritische Grenze zwischen zusammengewachsenen und nichtzusammengewachsenen Reflexen bei Werten oberhalb 1/4, also bei größeren Streuwinkeln. Wie an anderer Stelle[14]) ausführlich besprochen, ändert sich hierdurch grundsätzlich nichts an dem hier entwickelten Abzählverfahren.

3. Auswertung einiger Röntgendiagramme nach dem Abzählverfahren.

Besonders gut eignet sich das im vorangegangenen Abschnitt dargestellte Abzähl-

verfahren zur Berechnung der Schwankungstensoren in Mizellgittern. Denn hier ist die Zahl der existierenden, nicht zusammengewachsenen Reflexe in vielen Fällen groß genug. Bei dem Polyurethan treten meist allerdings nur noch so wenige „diskontinuierliche" Kleinwinkelreflexe auf, daß das Abzählverfahren nur erste Anhaltspunkte über die Größe der statistischen Gitterschwankungen liefern kann. In diesem Falle ist eine Photometrierung der Röntgendiagramme schon von erhöhter Wichtigkeit und dies erst recht im Falle von Präparaten wie Zellulose, die meist nur eine „kontinuierliche" Kleinwinkelstreuung ergeben*).

Abb. 2 zeigt ein Kleinwinkeldiagramm von β-Keratin des Kieles einer Seemövenfeder. Bezeichnet hier und im folgenden h_2 stets die Millerschen Indizes in Faserrichtung (die Faserrichtung liegt bei allen wiedergegebenen Aufnahmen in der Zeichenebene von unten nach oben) und h_3 eine Achse quer zur Faserrichtung, so sieht man aus Abb. 2, daß die Kleinwinkelreflexe (Oh_2 0) und (Oh_2 1) alle etwa den gleichen relativen Verlauf haben, nach der Theorie des idealen Parakristalls, also als „ungestört" oder als „Kristallreflexe" anzusprechen sind. Aber schon die Reflexe (Oh_2 2) und erst recht (Oh_2 3) usf. sind wesentlich verwaschener. Die Reflexe (007), (017), (027), (037), (008), (018), (028), (038)... sind völlig ineinander verlaufen und bilden insgesamt den einem Netzebenenabstand von etwa 4,5 Å entsprechenden ersten Äquator-Weitwinkelreflex (auf Abb. 2 noch gerade auf dem linken und rechten Rande sichtbar). Wie man weiß, entspricht dieser den durch side-chain-linkage (Nebenvalenzbindung) verknüpften einander benachbarten Rosten von zweidimensionalen Netzgittern. An der gleichen Stelle liegt aber auch der Weitwinkelreflex (200) der backbone-linkage benachbarten Hauptvalenzketten innerhalb dieser Roste.

In Abb. 3 ist ein Weitwinkeldiagramm vom Kollagen der Känguruhschwanzsehne wiedergegeben. Die drei dort sichtbaren starken Meridian-Kleinwinkelreflexe entsprechen etwa der Ordnung (Oh_2 0) = (0, 10, 0); (0, 20, 0); (0, 30, 0) der Kleinwinkel-Meridianreflexe, die von Bear und Mitarbeitern in anderen hier nicht besproche-

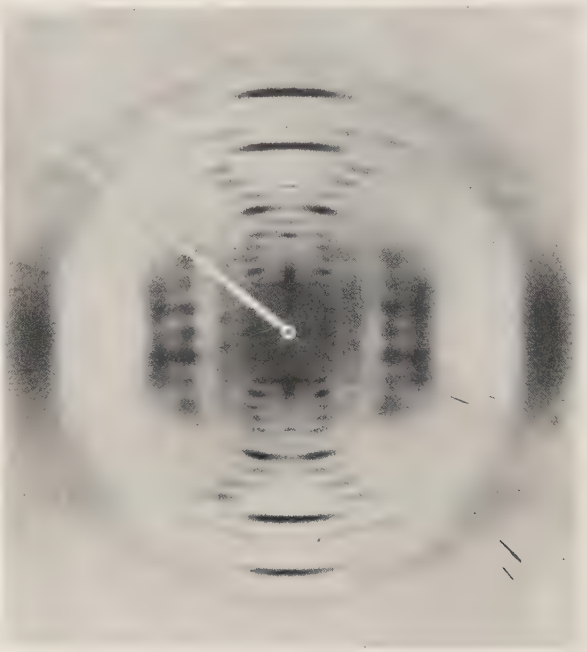


Abb. 2 Kleinwinkeldiagramm vom β-Keratin des Kieles einer Seemövenfeder (Bear, Rugo[17]). Faserachse liegt parallel der Zeichenebene in der Vertikalen

Abb. 3 Weitwinkeldiagramm vom Kollagen der Känguruhschwanzsehne (Bolduan, Salo, Bear[18])

*) Der Verfasser dankt Herrn Bear und seinen Mitarbeitern sowie Herrn Hess und Kiessig für die freundliche Überlassung der im folgenden besprochenen Röntgendiagramme.

[17]) Bear, R. S. und H. J. Rugo, Ann. N. Y. Acad. Sci. **53**, 672 (1951).

[18]) Bolduan, O. E. A., T. P. Salo u. R. S. Bear, J. Am. Leather Chem. As. **46**, 124 (1951).

nen Kleinwinkeldiagrammen hoher Auflösung samt ihren niedrigeren Ordnungen aufgenommen worden sind. Hier genügt wieder die Feststellung, daß die Reflexe (0, 0, 1) bis (0, 30, 1) zu einem einzigen Weitwinkelreflex zusammengewachsen sind, der einem Netzebenenabstand von 10 Å entspricht und wieder den Netzebenen-Abstand benachbarter Netzroste darstellen dürfte. Offensichtlich sind die Reflexgruppen ($Oh_2$2) und ($Oh_2$3) auch hier ineinander verlaufen, werden aber auch hier wieder von dem bei etwa 4,65 Å liegenden Reflex (1, 0, 0) der back-bone-linkage überdeckt.

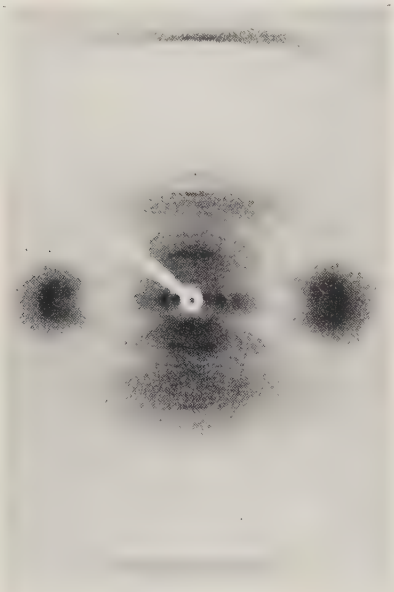


Abb. 4 Kleinwinkeldiagramm vom α-Keratin der Stachelspitze des afrikanischen Stachelschweines (Bear, Rugo)

In Abb. 4 ist das Kleinwinkeldiagramm vom α-Keratin der Stachelspitze des afrikanischen Stachelschweines wiedergegeben. Hier treten auf dem Äquator drei Kleinwinkelreflexe (0, 0, 1), (0, 0, 2), (0, 0, 3) intensiv auf, aus deren Lage ein Netzebenen-Abstand von 83 Å folgt. Die Meridian-Kleinwinkelreflexe (0, h_2, 0) sind im allgemeinen in Faserrichtung gleich scharf, doch ist schon (0, 5, 0) parallel zum Äquator stark bis in das Gebiet von (0, 5, 1) und (0, 5, 2) verschmiert. Der bei etwa 10 Å liegende Weitwinkel-Äquator-Reflex zeigt „Mondsichel-Habitus" (Bear). Offensichtlich beherbergt er die zusammengewachsenen Reflexe (0, 2, 7), (0, 0, 8) bis (0, 3, 8) und (0, 0, 9) bis (0, 3, 9). Der Reflex (0, 2, 7) ist in Richtung h_2 so verwaschen, daß er mit dem Reflex (0, 1, 7) etwa gerade zusammenwachsen würde, falls letzterer existiert.

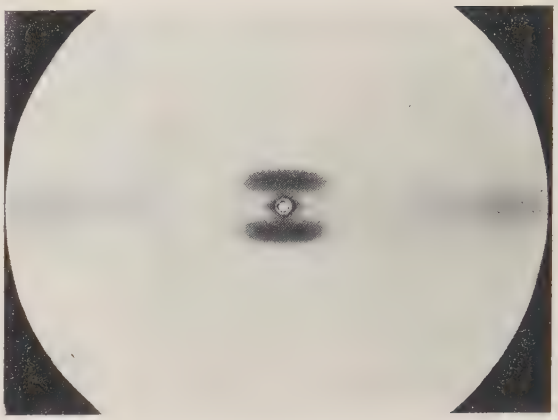


Abb. 5 Kleinwinkeldiagramm von verstreckten und getemperten Polyurethanfäden (Hess, Kiessig)

Abb. 5 zeigt ein Kleinwinkeldiagramm von verstreckten und getemperten Polyurethanfäden. Hier existiert nur der etwa bei 70 Å liegende Kleinwinkelmeridian-Reflex (0, 1, 0). Zweifellos unterscheidet er sich von dem aus dem Auffängernäpfchen des Primärstrahls gerade ein wenig herausragenden Reflex (000) so stark, daß er sicher nicht mehr als „Kristallreflex" anzusprechen ist. Der Äquator-Reflex (0, 0, 1) liegt bei etwa 10 Å und ist in seinem relativen Verlauf noch weit diffuser als (0, 1, 0). Bei Zellulose schließlich existiert im Kleinwinkeldiagramm im allgemeinen nur noch der Reflex (000). Offensichtlich liegen hier entsprechend Gleichung (14) die Schwankungen aller Makrozellenkanten oberhalb 24%, so daß eine „diskontinuierliche" Kleinwinkelstreuung nicht möglich ist.

Auffallend ist ferner in allen Kleinwinkeldiagrammen der Abb. 2—5, daß diskontinuierliche Kleinwinkelreflexe $h_1 \neq 0$ nicht existieren. Man hat also im Fourierraum nur ein zweidimensionales Kleinwinkelreflexgitter (0, h_2, h_3) vor sich. Der Grund hierfür ist darin zu suchen, daß die Mizellen in Richtung a_1 in ihrer Länge so stark schwanken, daß auch die Makrozellenkanten a_1 entsprechend Gleichung (14) um mehr als 24% schwanken. Man hat also bei diesen Mizellgittern den Fall einer in Richtung a_1 partiell „röntgenamorphen" Struktur vor sich. Um dennoch den Mittelwert von a_1 und seine Statistik zu gewinnen, ist eine quantitative Diskussion des Reflexes (000) erforderlich, wie sie etwa in den Arbeiten von Guinier[11]) oder an anderer Stelle[12]) für dreidimensionale röntgenamorphe Systeme erfolgt ist.

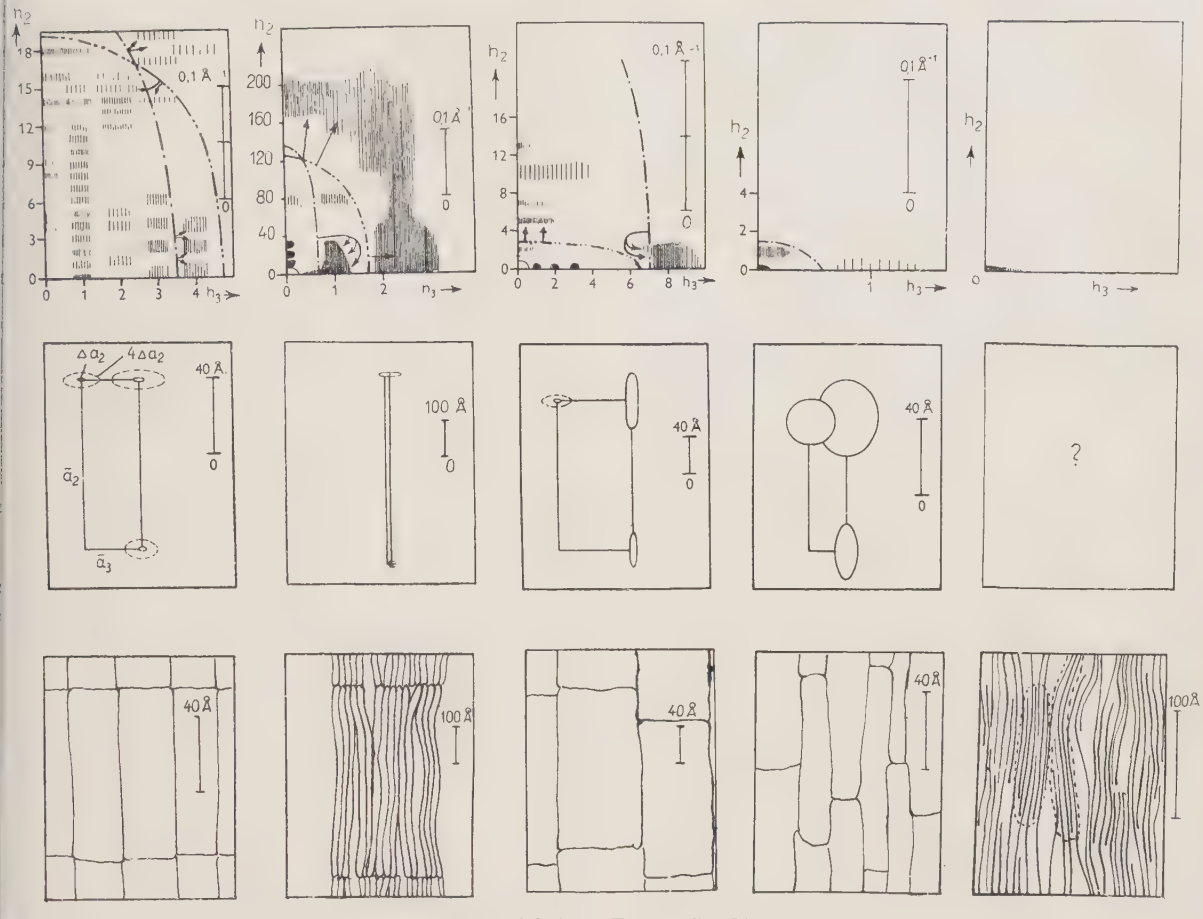


Abb. 6 Zur Berechnung der Mizellgitter hochmolekularer Faserstoffe. Oberste Reihe: Die aus Abb. 2—5 unter Elimination der Schwankungen der Mizellorientierung gewonnene Intensitätsverteilung in einem Quadranten $h_2 \geqq 0$, $h_3 \geqq 0$, des Kleinwinkeldiagramms (Schematisch). Die dort eingezeichneten Kurven (—.—) trennen den Bereich, in dem benachbarte Reflexe $(0,h_2,h_3)$ und $(0,h_2, h_3+1)$, voneinander getrennt bzw. ineinander verwachsen sind. Die Kurven (—..—) trennen in gleicher Weise die diskreten und verwachsenen Reflexgruppen $(0,h_2,h_3)$ und $(0,h_2+1,h_3)$. Mittlere Reihe: Die aus der Lage der Reflexe und den Trennkurven (—.—), (—..—) mittels Gl. 11 und 14 errechneten mittleren Zellengrößen und Schwankungstensoren (Gl. 9) der Mizellgitterkanten in der $(0,h_2,h_3)$-Ebene. (....) ist der vierfach vergrößerte Schwankungstensor. Untere Reihe: Schematische Darstellung der Mizellen und ihrer Gitterschwankungen in der $(0,h_2,h_3)$-Ebene. In der Richtung senkrecht zu dieser Ebene schwanken die Mizellkanten um mehr als 24%

In Abb. 6 sind in der ersten Zeile die Kleinwinkelreflexe (Oh_2h_3) aus den oberen rechten Quadranten der Abb. 2—5 schematisch nach Elimination der Reflexverschmierungen längs ihrer Debye-Kreise durch Orientierungsschwankungen dargestellt. Als strichpunktierte bzw. strichpunktpunktierte Trennlinien sind Kurven eingetragen, außerhalb derer die Reflexe in Richtung a_2 bzw. a_3 ineinander verschmieren. Diese Trennungslinien sind beim β-Keratin recht genau, bei den übrigen Diagrammen mit entsprechend größerer Unsicherheit konstruierbar. Doch sind die mittels des Auszählverfahrens der Gleichungen (14) hieraus erhaltenen, in Tab. 1 zusammengestellten Schwankungsgrößen sicher bis auf etwa 20% genau. In der zweiten Zeile der Abb. 6 sind die mittleren Größen der Makrozellen mit den Schwankungstensoren ihrer Zellenkanten dargestellt. Der vierfache Wert der Schwankungstensoren ist durch punktierte Ellipsoide gekennzeichnet. Man sieht recht charakteristische Unterschiede zwischen den einzelnen Mizellgittern. Dasjenige des β-Keratin ist als quasi-kristallin anzusprechen, während der in Faserrichtung weisende Kantenvektor a_2 vom Kollagen nur in Bezug auf seinen Betrag, nicht aber in Bezug auf seine stärker schwankende Richtung als kristallin angesehen werden darf. Er ist also nur „partiell" kristallin! Schon im Mizellgitter tut sich hier der faserige Charakter des Stoffes kund. Ähnliches gilt für den Kantenvektor a_2 im α-Keratin. Der Querkantenvektor a_3 vom Kollagen schwankt der

Richtung und dem Betrage nach um etwa 1,5 Å und tut damit den partiell gel-artigen Charakter dieses Stoffes kund. Im α-Keratin dagegen schwankt er in Faserrichtung um fast 20 Å, so daß dadurch eine Art nematischer Nahordnung der Mizellen zustande kommt. Im Polyurethan sind alle Gitterschwankungen weit bedeutender, doch immerhin noch flüssigkeitsartig. In der Triazethylzellulose dagegen sind diese Schwankungen so bedeutend geworden, daß man in Bezug auf das Mizellgitter hier einen „Festkörper vom Gastyp" vor sich hat.

Tabelle 1

Statistische Gitterwerte der Mizellgitter hochmolekularer Faserstoffe. Index 2 Richtung parallel der Faser, Index 3 Richtung senkrecht dazu parallel zur side-chain-linkage

	β-Keratin (Abb. 2)	Kollagen (Abb. 3)	α-Keratin (Abb. 4)	Polyurethan (Abb. 5)
$\bar{a}_2$ (Å)	95	655	198	~70
$\bar{a}_3$ (Å)	34	10	83	~10
g_2 (%)	1	0,6	0,6	>16
g_3 (%)	5	15	4	>20
β_{23} (°)	1,4	0,3	0,9	>10
β_{32} (°)	2	7	20	>28
Δa_{22} (Å)	0,95	4	1,2	>11
Δa_{23} (Å)	2,5	20	3,5	>12
Δa_{33} (Å)	1,7	1,7	3,3	> 4
Δa_{32} (Å)	1,2	1,4	29	>10

Es ist bemerkenswert, daß die hier berechneten Schwankungstensoren ohne spezielle Modellvorstellungen oder ähnliche unprüfbare Zusatzvorstellungen aus den Röntgendiagrammen gewonnen wurden. Sie geben vielmehr eine quantitative Beschreibung der statistischen Ordnung — Unordnung der untersuchten mizellaren Systeme. Wenn man aber will, kann man, wie dies in der letzten Zeile der Abb. 6 geschehen ist, versuchen, diese Mizellgitter explizit im physikalischen Raum darzustellen. Um Angaben über die Elektronendichte-Verteilung innerhalb der einzelnen Makrozellen zu machen, ist aber auch eine quantitative Diskussion der Integralintensitäten der einzelnen Reflexe erforderlich, die den Rahmen dieses Vortrages bei weitem übersteigen würde. Mit den hier vorgenommenen Auszählverfahren vereinbar sind die in der letzten Zeile der Abb. 6 dargestellten Makrozellengitter. In der Darstellung der Triazethylzellulose ist versuchsweise auch der Verlauf der Hauptvalenzketten wiedergegeben. Zwei der dicht gepackten Bereiche sind dort punktiert umrandet. Sie entsprechen zwei Mizellen. Rechnet man eine gewisse stärker gestörte Umgebung zu ihnen dazu, so hat man wieder zwei Makrozellen in der Darstellung der übrigen Gitter der untersten Zeile von Abb. 6 gewonnen. Der große Vorteil der Röntgenmethode besteht darin, daß sie die mittlere Elektronendichteverteilung und die Statistiken der Kanten und Gitterbereiche liefert. Ihr Nachteil liegt darin, daß sie die anschauliche Darstellung des Stoffes im physikalischen Raum mit über diese Statistiken hinausgehenden Einzelheiten offen läßt.

Zusammenfassung

Hochmolekulare Faserstoffe zeigen bei sehr kleinen Streuwinkeln Röntgenreflexe, deren höhere Ordnungen aber oft sehr diffus sind. Aus der quantitativen Untersuchung derartiger „zusammengewachsener" Reflexe kann man in elementarer Rechnung die statistischen Schwankungen der Gitterparameter der Mizellgitter dieser Faserstoffe berechnen. Zwischen den einzelnen natürlichen oder synthetischen Faserstoffen bestehen charakteristische Unterschiede dieser Schwankungsgrößen, aber auch gewisse gemeinsame Merkmale, die im einzelnen besprochen werden. Neben quasi-kristallinen Mizellgittern beobachtet man solche mit partiell kristallinen, partiell gelartigen oder röntgenamorphen Zügen sowie allen fließenden Übergängen. Die Beispiele illustrieren, daß hochmolekulare Stoffe neuartige Gittersysteme aufweisen, wie sie etwa durch die Gittertheorie des „idealen Parakristalls" beschrieben worden sind.

Aus dem Bernhard-Nocht-Institut für Schiffs- und Tropenkrankheiten, Virusabteilung, Hamburg

Zerschäumungsanalyse als Hilfsmittel für die Charakterisierung löslicher Proteine*

Untersuchungen an Hämoglobin, Gelatine und Ovalbumin

Von D. Peters

Mit 13 Abbildungen

(Eingegangen am 14. Januar 1952)

Mit Einführung und Ausbau der Zerschäumungsanalyse durch Wo. Ostwald und Mitarbeiter[1],[2]); s.a. [3])—[9]) vor etwa 15 Jahren wurden etliche Versuche unternommen, die zumindest qualitativ dem Gibbsschen Theorem gehorchende Anreicherung kapillaraktiver Substanzen in der Grenzfläche gasförmig-flüssig der analytischen und präparativen Stofftrennung nutzbar zu machen. Gegenüber der in mancher Hinsicht verwandten chromatographischen Adsorption verspricht die Zerschäumungsanalyse prinzipiell Vorteile, da die adsorbierende Grenzfläche unter Einblasen von Gas vom System selbst gebildet wird und schließlich — in der Regel von selbst — unter Freigabe des Adsorptivs wieder zerfällt. Adsorbens und Elution kommen also in Fortfall. Allerdings muß das System in der Lage sein, eine adsorbierende Grenzfläche überhaupt zu erzeugen und solange zu erhalten, bis die Schaumlamelle durch Ablaufen (Drainage) der mitgerissenen Flüssigkeit weitgehend getrocknet ist. Der Tatsache, daß die Schaumlamelle nur in seltenen Fällen völlig trocknet, daß also ein totaler Trenneffekt in einem Gang kaum zu erreichen ist, trug Ostwald durch die Einführung der Kreislaufzerschäumung Rechnung.

Wie bei der chromatographischen Adsorption wird der Trennerfolg wesentlich durch die milieuabhängige Adsorbierbarkeit bestimmt. Schon die einfach gebauten Aminosäuren zeigen nach Hesse u. Sauter[10]) eine starke p_H-Abhängigkeit der Adsorbierbarkeit mit einem Maximum im isoelektrischen Punkt (I. P.). Zudem ist die Lage des I. P. amphoterer Stoffe abhängig von der Ionenstärke (μ), wie u. a. Adair und Adair[11]), Scatchard und Sackmann Black[12]), Alberty[13]) an Proteinen und neuerdings Fricke und Leonhardt[14]) an γ-Aluminiumhydroxyd feststellten.

Da die Milieubedingungen aber auch Schaumentstehung und -erhaltung optimal beeinflussen müssen und da eine für die Adsorption günstige Einstellung nicht zwangsläufig auch für das Schaumvermögen günstig sein muß, ist es verständlich, daß für eine erfolgreiche Anwendung der Zerschäumungsanalyse eine vorhergehende subtile Analyse der optimalen Bedingungen Voraussetzung ist.

Trotz der zu erwartenden Schwierigkeiten hat es nicht an Versuchen gefehlt, die Zerschäumungsanalyse in die Eiweißchemie einzuführen. Die auf Ramsden[15]) zurückgehende Vorstellung, daß Proteine an der Grenzfläche denaturieren und dadurch in vielen Fällen erst die Permanenz des Schaumes bedingen, schien allerdings den Anwendungsbereich einzuengen. Die Untersuchungen von Ostwald und Mischke[16]) an Diastase und Lipase, von Courrier und Dognon[17]) am gonadotropen Hormon, von

*) Vorgetragen auf der Tagung der Kolloid-Gesellschaft am 29. und 30. Sept. 1951 in Köln.

[1]) Ostwald, Wo., A. Siehr, Chem. Ztg. **61**, 649 (1937).

[2]) Ostwald, Wo., A. Siehr, W. Mischke in F. Bamann, K. Myrbäck „Die Methoden der Fermentforschung" Bd. II, 1467ff. (1941).

[3]) Dognon, A., Bull. Soc. Chim. biol. **23**, 249 (1941).

[4]) Dognon, A., Rev. Scientifique **79**, 613 (1941).

[5]) Dognon, A., Devaux-Symposium, Paris, 165 (1942).

[6]) Abribat, M., C. R. Acad. Sci. 209, 244 (1939); Devaux-Symposium, Paris, 123 (1942).

[7]) Abribat, M., J. Chim. physique Phys. chim. biol. **39**, 186 (1942).

[8]) Schütz, F., Trans. Farad. Soc. **42**, 437 (1946).

[9]) Shedlovsky, L., Ann. N. Y. Acad. Sci. **49**, 279 (1947/48).

[10]) Hesse, G. und O. Sauter, Naturw. **34**, 277 (1947).

[11]) Adair, G. S. und M. E. Adair, Biochem. J. **28**, 1230 (1934).

[12]) Scatchard, G. u. E. Sackmann Black, J. phys. coll. Chem. **53**, 88 (1949).

[13]) Alberty, R. A., J. phys. coll. Chem. **53**, 114 (1949).

[14]) Fricke, R. und J. Leonhardt, Naturw. **37**, 428 (1950).

[15]) Ramsden, W., Z. physik. Chem. **47**, 336 (1904).

[16]) Ostwald, Wo. und W. Mischke, Kolloid-Z. **90**, 205 (1940).

[17]) Courrier, R. und A. Dognon, C. R. Acad. Sci. **209**, 242 (1939).

Prévot[18]) an Bakterientoxin, von Schütz und Mitarbeitern[18])—[20]) an Hämolysin, Pepsin, Rennin und Serumcholinesterase und neuerdings von Hess und Hess[21]) an Tyrosinase zeigten aber, daß eine Aktivitätsminderung biologisch aktiver Proteine nicht unbedingt auftritt. Eigene noch unveröffentlichte Untersuchungen bestätigen das für Diphtherieantitoxin.

Einige Autoren versuchten die Methode auch in die Mikrobiologie einzuführen. Bloch[22]) beobachtete einen Potenzierungseffekt bei Bakteriophagen, Weineck[23]) bei Lapinevirus, Pfankuch, Ruska[24]) und Ruska[25]) zerschäumten Tabakmosaikvirus und Dognon[4]),[5]) trennte Tbc-Bazillen von Staphylokokken. Diese Versuche blieben vereinzelt, da die Reproduzierbarkeit auf Schwierigkeiten stieß.

Erst die neueren Untersuchungen von Dognon und Gougerot[26]),[29]) an Hämoglobin und Katalase, von Perri und Hazel[30]) an α-Sojabohnenprotein und von Thuman, Brown und McBain[31]) an Ovalbumin und Salminsulfat haben systematischen Charakter.

Nachdem wir eine Meßmethode entwickelt hatten, die Reihenuntersuchungen über die Schaumfähigkeit zuläßt[32]), untersuchten wir zunächst einige isostabile Proteine — Hämoglobin, Gelatine und Ovalbumin. Da bisher ausnahmslos unreine oder hinsichtlich des Reinheitsgrades nicht genügend charakterisierte Proteine verwendet wurden, schien es uns bedeutsam zu sein, den Reinheitsgrad unserer Präparate möglichst genau zu definieren. Wir untersuchten daher die beiden Proteine, die ein markantes Schaumvermögen zeigen — nämlich Gelatine und Ovalbumin — parallel in der analytischen Ultrazentrifuge und in der Elektrophoresekammer.

Nachdem wir anfänglich zur Untersuchung der p_H-Abhängigkeit des Schaumvermögens mit gepufferten Lösungen gearbeitet hatten, stellten wir bald fest, daß sich der Salzeffekt der Puffersalze dem p_H-Effekt in störender Weise überlagert. Trotz gleicher Ionenstärke zeigten verschiedene Puffer bei den einzelnen p_H-Einstellungen verschiedene Ergebnisse. Das Schaumvermögen variiert demnach nicht nur mit dem p_H-Wert und der Ionenstärke, sondern auch mit der Ionenart. Es war daher angezeigt, die Versuche zunächst an elektrolytfreien Lösungen vorzunehmen.

Da Elektrolyte das Schaumvermögen generell verstärken, wurde bei Verwendung von Puffern auch rechts und links vom Schaummaximum relativ viel Schaum gebildet, so daß die Schaumkurve ihren charakteristischen Verlauf oft erst während des Schaumzerfalls annahm. Später erwiesen sich allerdings minimale NaCl-Konzentrationen in der Größenordnung von $\mu = 0{,}001$ bis 0,005 als tragbar, da sie gegenüber den allein mit HCl/NaOH eingestellten Lösungen keine Veränderungen bewirkten.

Methodik

1. Zerschäumungsanalyse

Wir benutzten die in Abb. 1 dargestellte, als Thermostat ausgebildete Zerschäumungsapparatur, die auf einem von Hoffmann und Peter[33]) angegebenen Prinzip beruht.

In 30 nebeneinander angeordnete geeichte, hochgereinigte Röhrchen aus Jenaer Geräteglas 20, die ohne Benetzung der Rohrwandung mit 1—2 ccm eingestellter Lösung beschickt sind, wird unter etwa 30 cm Wasserdruck durch gleichmäßig kalibrierte V2A-Kanülen von 0,25 mm Innendurchmesser sehr reiner Stickstoff (99,9 ± 0,1% N_2) eingeleitet. Der Gasdruck ist dabei so eingestellt, daß bei optimalem Schaumvermögen nach 2 Minuten eine Schaumhöhe von 12,5 cm erreicht ist. Nur in Ausnahmefällen wenden wir längere Zeiten an, da bei mäßigem Schaumvermögen in der Regel auch längeres Schäumen nicht zur Vergrößerung der Schaumhöhe führt. Mit Beendigung des Zerschäumungsvorganges (0 min.) und während des Schaumzerfalls (meist nach 5 und 30 min.)*)

[18]) Prévot, A. R., C. R. Soc. Biol. **135**, 995 (1941).
[19]) Andrews, G. und F. Schütz, Biochem. J. **39**, 1i (1945).
[20]) Bader, R., F. Schütz und M. Stacey, Nature **154**, 183 (1944).
[21]) Hess, K. und C. Hess, Chem. Ber. **81**, 354 (1948).
[22]) Bloch, H., Arch. f. Virusforschg. **1**, 560 (1940).
[23]) Weineck, E., Kolloid-Z. **100**, 403 (1942).
[24]) Pfankuch, E. und H. Ruska, Z. Naturforschg. **2b**, 358 (1947).
[25]) Ruska, H., Kolloid-Z. **110**, 97, 175 (1948).
[26]) Dognon, A. und L. Gougerot, Bull. Soc. Chim. biol. **29**, 702 (1947).
[27]) Dognon, A. und L. Gougerot, C. R. Soc. Biol. **142**, 1490 (1948).
[29]) Dognon, A. und L. Gougerot, Research (London) Suppl. Surface Chemistry **1949**, 253.
[29]) Gougerot, L., Research (London) Suppl. Surface Chemistry **1949**, 257.
[30]) Perri, J. M. und F. Hazel, J. physic. coll. Chem. **51**, 661 (1947).
[31]) Thuman, W. C., A. G. Brown und J. W. McBain, J. Am. Chem. Soc. **71**, 3129 (1949).
[32]) Peters, D., Angew. Chem. **62**, 447 (1950), demnächst ausführlich.
[33]) Hoffmann, K. und H. Peter, Kolloid-Z. **97**, 161 (1942).
*) In die folgenden Kurvenzüge haben wir die 30 min-Kurven wegen der Übersichtlichkeit nicht aufgenommen.

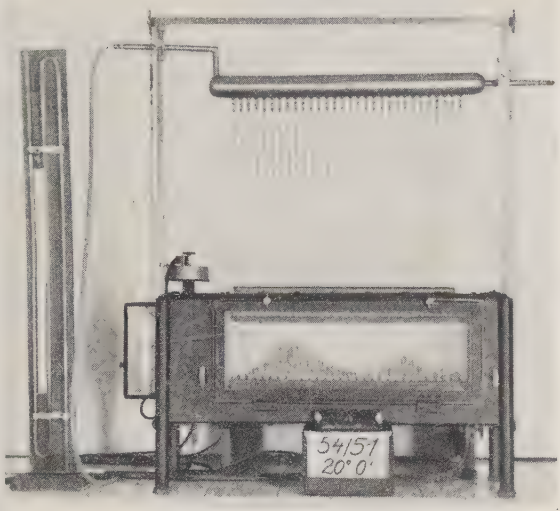


Abb. 1 Als Thermostat ausgebildete Zerschäumungsapparatur für Reihenuntersuchungen zur Bestimmung des dynamischen und statischen Schaumvermögens

werden die Schaumhöhen photographiert. Die Auswertung des Schmalfilms erfolgt schließlich in einem Meßmikroskop. Die Schaumversuche wurden meist bei 0, 20 und 50°C ausgeführt.

Trotz der gleichen Dimensionierung der Kanülen stellen sich in den einzelnen Röhrchen sehr unterschiedliche Blasengrößen ein. Dabei sinkt diese mit steigender Schaumfähigkeit. Bei kleiner Blasengröße ist das Ausmaß der Grenzfläche eines gegebenen Schaumvolumens, welches der Einfachheit halber als „Schaumhöhe" bezeichnet wird, größer als bei großen Blasen. Da der Schaum „locker" oder „fest" sein kann, ist die „Schaumhöhe" nur ein halbquantitatives Maß. Das erschwerte die Beurteilung bei der früher auch bei uns durchgeführten Einzelzerschäumung. Durch das Nebeneinander der 30 Zerschäumungsvorgänge und durch die Beobachtung des Schaumzerfalls, bei dem der „lockere" Schaum sehr viel schneller zerfällt, haben wir hinsichtlich der quantitativen Zuordnung nie Schwierigkeiten gehabt.

2. p_H-Einstellung

Die Messungen erfolgten mit dem von MacInnes und Dole[34]) angegebenen Typ der Eintauchglaselektrode mit ebener Membran (AgCl-Innenelektrode mit 0,1 n HCl als Füllung) an 0,5—1 ccm Meßflüssigkeit. Als Meßgerät benutzten wir ein Röhrenvoltmeter (Ultraionograph von Lautenschläger). Die Werte wurden im sauren Gebiet auf 0,02, im neutralen und schwach alkalischen auf 0,03—0,05 p_H-Einheiten genau ermittelt.

Beim Einstellen der elektrolytarmen Lösungen nahmen wir zunächst Titrationskurven mit n/10 bis n/1000 HCl bzw. NaOH auf (Abb. 8). Dabei kompensierten wir die Zugabe von Säure bzw. Lauge durch abgestufte Zugabe von Wasser. Unsere Ansätze waren demnach bzgl. der Proteinkonzentration gleichwertig. Der Titrationskurve entsprechend stellten wir dann 30 Lösungen mit einem durchschnittlichen p_H-Unterschied $\Delta p_H = 0{,}2$ her und teilten sie schließlich auf mehrere Ansätze auf. Die Röhrchen wurden sofort mit Gummistopfen fest verschlossen. Nach Verdünnung und p_H-Einstellung blieben die Ansätze mindestens 30 Minuten bei der geplanten Zerschäumungstemperatur stehen, da sich die Oberflächenspannungserniedrigung bekanntlich nicht sofort einstellt.

Mindestens ein Ansatz diente zur p_H-Kontrolle, die während des Schaumzerfalls des zerschäumten Ansatzes durchgeführt wurde. Gelegentlich wurde auch ein zweiter — zeitlich nach dem Schaumzerfall — gemessen, wenn der Schaum sehr beständig war. Regelmäßig wurde jedoch auch jeder zerschäumte Ansatz nach dem Zerfall des Schaumes gemessen, um einen Anhalt über die p_H-Verschiebung während des Versuches zu gewinnen.

In der Kurvendarstellung sind immer die p_H-Werte der Kontrollansätze eingesetzt, also die p_H-Werte zu Beginn der Zerschäumung.

Da es aussichtslos erschien, die geschilderten Versuche unter sicherem Ausschluß von CO_2 durchzuführen, verwendeten wir durchweg in einer Quarzapparatur destilliertes Wasser, das mindestens 24 Stunden Gelegenheit gehabt hatte, sich mit CO_2 aus der Luft anzureichern.

3. Sedimentation

Die Sedimentationsvorgänge beobachteten wir in der analytischen Ultrazentrifuge der Phywe bei 50000 U/min unter Verwendung der Lammschen Skalenmethode bei Skalenabständen von 5 (Ovalbumin) und 20 cm (Gelatine).

4. Elektrophorese

Die elektrophoretischen Untersuchungen erfolgten in der Tiselius-Zelle bei 4° C mit voll stabilisierter Stromstärke.

Als Optik diente die von P. Leis, Freiburg, entwickelte Reflexionsoptik mit Schrägspalt und Zylinderlinse nach Philpot und Svensson. Als Lichtfilter benutzten wir bei ausreichender Kurvenausleuchtung Typ C, bei schwächerer Zeichnung Typ B der Zeiß-Monochromate.

Der zweifache Durchgang des Strahls durch die Zelle läßt relativ niedrige Proteinkonzentrationen (0,3—0,5%), entsprechend niedrige Ionenstärke (z. B. $\mu = 0{,}065$) des Puffers und damit ein relativ hohes Spannungsgefälle zu, ohne daß dabei gegen die von Svensson und Dole aufgestellten Grundsätze verstoßen wird.

Ergebnisse

1. Hämoglobin

Wir untersuchten in üblicher Weise durch osmotische Hämolyse hergestellte Hämoglobine von Hammel, Kaninchen und Ratte

[34]) MacInnes, D. A. und M. Dole, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **1**, 57 (1929).

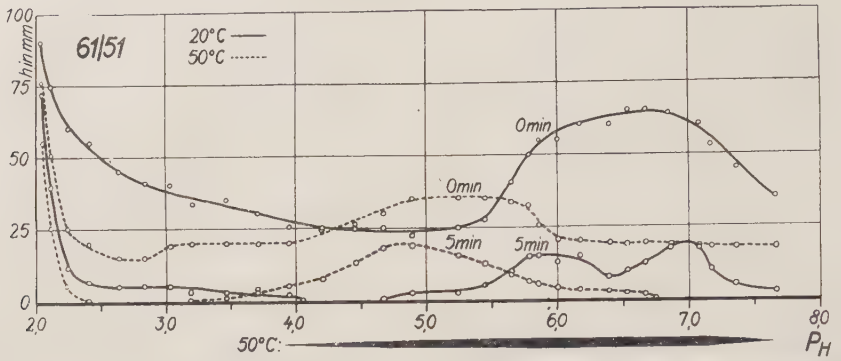


Abb. 2 Schaumdiagramm eines rohen Pferdehämoglobins 0,1%, mit HCl/NaOH eingestellt, 20° und 50°. Trübung bei 50°

sowie Trockenpräparate von Mensch, Pferd und Rind, die Herr Dr. Schultze, Behringwerke, Marburg, freundlicherweise zur Verfügung stellte, wofür ihm auch an dieser Stelle gedankt sei. Alle jene Präparate, die keiner besonderen Reinigung unterworfen worden waren, zeigten bei einer Konzentration von 0,1% bei 20 und 50° ein ziemlich uncharakteristisches dynamisches Schaumvermögen. Bei p_H-Werten > 3 erwies sich dagegen das statische Schaumvermögen — gekennzeichnet durch den Schaumzerfall — als ausnahmslos sehr gering. Am Beispiel eines rohen Hämoglobins vom Pferd zeigt Abb. 2 den typischen Verlauf der p_H-abhängigen Schaumkurve. Unterhalb p_H 3 war der Schaum in allen Fällen sehr beständig.

Im Gegensatz zu 20° traten bei 50° im p_H-Bereich 4,2—7,4 mit einem Maximum bei 5,9—7,1 Trübungen auf, die den Verlauf der 50°-Kurve beeinflußt haben dürften.

Bei Verwendung eines kristallisierten Hämoglobins vom Pferd (Abb. 3). war auch das dynamische Schaumvermögen bei p_H-Werten > 3 stark vermindert. Bei 20° bildete sich bei Aussparung eines Minimums in der Nähe von p_H 5 nur wenig grobblasiger Schaum aus (Fig. 4), der bereits nach 2 Minuten total zerfallen war. Im sauren Gebiet, wo bekanntlich ein Zerfall des Hämoglobins stattfindet, nahm das Schaumvermögen mit dem Aziditätsgrad erheblich zu. Der Beginn der Schaumwand rückte mit längerer

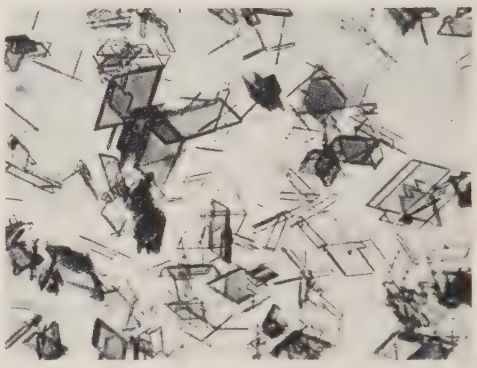


Abb. 3 Kristalle des Pferdehämoglobins „Behring" (Op.) Nr. 27351/28351) 150fach (Aufnahme Dr. Schultze, Marburg)

Einwirkungszeit der Säure weiter nach rechts. Bei 50° entstand oberhalb von p_H 3 praktisch kein Schaum, unterhalb p_H 3 war Schaumentstehung und -stabilität kaum geringer als bei 20°. Läßt man in einem Versuch dieser Art den Zerschäumungsvorgang länger andauern, so kommt es bei allen p_H-Werten oberhalb p_H 3 durch das Herausschäumen von Beimengungen zu einer Erschöpfung des Schaumvermögens, ohne daß der Gehalt an Hämoglobin merklich vermindert wird.

Orientierende Vorversuche hatten gezeigt, daß in gepufferten Lösungen auch oberhalb p_H 3 durch die Anwesenheit von Elektrolyten stärkeres Schaumvermögen induziert wird.

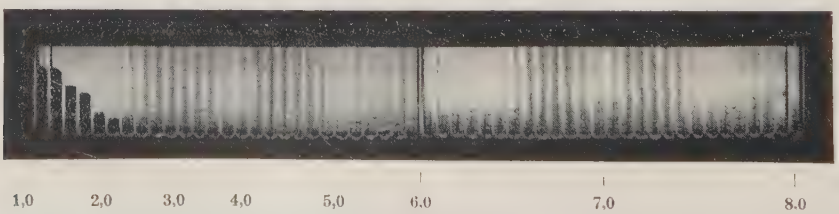


Abb. 4 Schaumcharakteristik des kristallisierten Pferdehämoglobins „Behring" (Op. Nr. 27351/28351) bei 20°. Maximale Schaumentwicklung nach 2 min; V2A-Kanülen sichtbar. Aus zwei Aufnahmen zusammengesetzt.

Bei dem kristallisierten Präparat beobachteten wir gleichfalls bei 50° eine Trübung und zwar in dem schmaleren p_H-Bereich 6,15—7,8 mit einem Maximum bei 6,8—7,2. Ob diese Trübung durch restliche Beimengungen, beginnende Ausfällung oder beginnende Denaturierung des Hämoglobins verursacht wird, können wir z. Zt. nicht entscheiden.

2. Gelatine

Obwohl Gelatine wegen der Polydispersität für grundlegende Untersuchungen wenig geeignet erschien, unternahmen wir doch entsprechende Untersuchungen, um Widersprüche in der Literatur aufzuklären. So findet sich z. B. bei Thiele[35]) der Hinweis, daß das Schaumvermögen im I. P. minimal sei, während z. B. Bogue[36]) und Lewis, Squires und Broughton[37]) das Gegenteil berichten.

Als Material wählten wir ein von Herrn Professor Dr. Heyns entgegenkommend bereitgestelltes Präparat, das in der Org.-chem. Abteilung des Chemischen Staatsinstitutes, Hamburg, genauer untersucht wurde[38]). Das Molekulargewicht war dort osmometrisch zu 75000 bestimmt worden. Das Präparat besaß einen Aschegehalt von 1,75 %.

Die Sedimentation einer 0,5 proz. Lösung in Veronal-Na/Na-Azetat-Puffer von p_H 5,9 und $\mu = 0{,}087$ zeigte bei 50000 U/min die für Gelatine typische Polydispersität in Übereinstimmung mit Sanigar, Krejci und Kraemer[39]). Durch Einstellung des Skalenabstandes auf 20 cm zur Erhöhung der Empfindlichkeit konnten wir jedoch einen gut auswertbaren Gradienten ermitteln (Abb. 5). Die mittlere Sedimentationskonstante bestimmten wir zu $s_{20} = 2{,}0$ S.

Elektrophoretisch erwies sich eine 0,3 proz. Lösung in Veronal-Na/Na-Azetat von p_H 8,9 und $\mu = 0{,}12$ bei 16 mA und einem relativ geringen Spannungsgefälle von 3,7 V/cm nach 3-stündigem Lauf noch als einheitlich (Abb. 6). Vergrößerten wir das

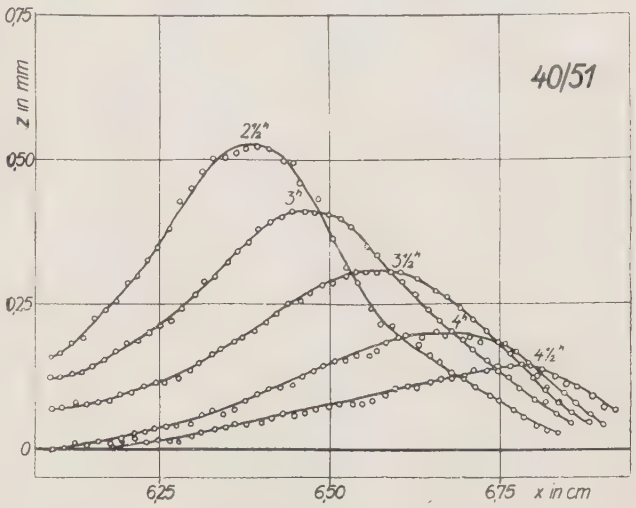


Abb. 5 Sedimentationsdiagramm der Gelatine „Heyns" 0,5% in Veronal-Na/Na-Azetat, p_H 5,9, $\mu = 0{,}087$, 50000 U/min, Skalenabstand 20 cm

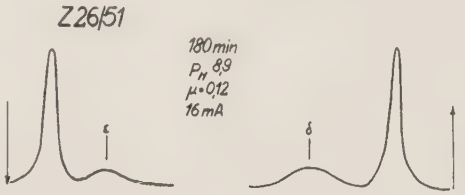


Abb. 6 Elektrophoresediagramm der Gelatine „Heyns" 0,3% in Veronal-Na/Na-Azetat, p_H 8,9, $\mu = 0{,}12$, 16 mA, 3,7 V · cm^{-1}

Spannungsgefälle durch Wahl anderer Pufferbedingungen, so beobachteten wir mehr oder weniger deutlich Nebengradienten als Anzeichen einer geringgradigen elektrophoretischen Inhomogenität.

Zunächst zerschäumten wir in mehreren Ansätzen frisch hergestellte 0,5 proz. unvorbehandelte Gelatinelösung, die entsprechend der Titrationskurve mit HCl/NaOH eingestellt worden war. Wir beobachteten dabei (Abb. 7) ein ausgeprägtes Maximum der Kurve für 0 min bei p_H 4,8, also im I. P. Interessanterweise aber zerfiel das Maximum gerade im unmittelbaren Bereich des I. P. besonders schnell, so daß die 5 min-Kurve bereits ein Minimum zwischen zwei kleinen begrenzenden Maxima aufwies. Diese Art des Schaumzerfalls sahen wir regelmäßig. Sie zeigt, wie sehr dynamisches und statisches Schaumvermögen divergieren können.

Im p_H-Bereich 7,0—7,5 beobachteten wir regelmäßig ein kleines Nebenmaximum, möglicherweise als Anzeichen einer Beimengung.

Später untersuchten wir das gleiche Präparat nach erschöpfender Elektrodialyse

[35]) Thiele, H., Praktikum der Kolloidchemie, 1950, 154.
[36]) Bogue, R. H., J. Am. Chem. Soc. **44**, 1343 (1922).
[37]) Lewis, Squires und Broughton, Industrial Chemistry of Colloidal and Amorphus Materials 1948, 266.
[38]) Heyns, K., G. Anders und E. Becker, Z. physiol. Chem. **286**. 102, 118 (1950) und nachfolgende Arbeiten.
[39]) Sanigar, E. B., L. E. Krejci und E. O. Kraemer, J. Am. Chem. Soc. **60**, 757 (1938).

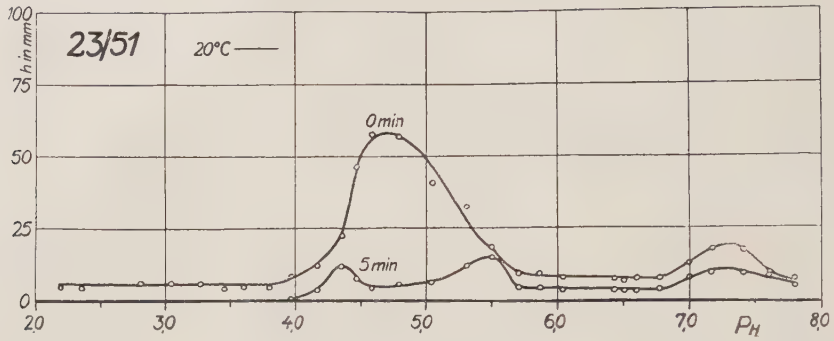


Abb. 7 Schaumdiagramm der unvorbehandelten Gelatine „Heyns" 0,5%, mit HCl/NaOH eingestellt, 20°

einer 0,5 proz. Lösung gegen quarzdestilliertes Wasser im Elektroschnelldialysator nach Brintzinger mit Pt-Elektroden.

Dabei schied sich ein kleiner Teil der Gelatine gelartig an der anodischen Innenmembran ab. Wir verwendeten nur die in Lösung verbliebenen Anteile, die unter Kjeldahl-Stickstoff-Kontrolle durch vorsichtiges Einengen bei 50° wieder auf 0,5% eingestellt wurden.

Bei der Herstellung der Titrationskurve stellten sich die p_H-Werte unter Zugabe von n/10 HCl im sauren Bereich (p_H 5,4) in üblicher Weise schnell ein; oberhalb p_H 5,4 bei Zugabe von n/10 NaOH waren die Werte dagegen erst nach einigen Stunden (bei 0,05% nach etwa 2 Stunden) praktisch konstant. Abb. 8 zeigt den Verlauf der entsprechenden Kurven. Dieser zeitabhängige Effekt wurde durch längeres Stehenlassen der Lösungen nach der Einstellung berücksichtigt.

Zerschäumten wir diese Substanz bei 20° und einer Konzentration von 0,05%, so erhob sich im isoelektrischen Bereich ein sehr markantes Maximum, das auch im Schaumzerfall erhalten blieb (Abb. 9, 24/51).

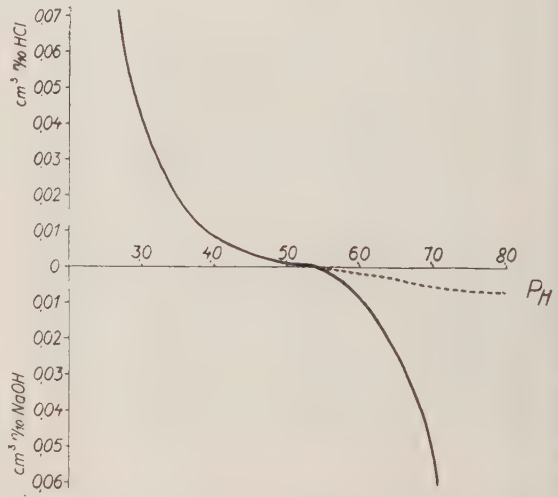


Abb. 8 Titrationskurve der elektrodialysierten Gelatine „Heyns" (3 ccm Gelatinelösung 0,05% + a ccm n/10 HCl/NaOH + (0,06 — a) ccm H_2O
— — — Ablesung während der Einstellung
— —— Ablesung nach zwei Stunden

Bei dem Versuch, die p_H-Einstellung der gleichen Substanz bei einer Konzentration von 0,5% vorzunehmen, stießen wir allerdings auf erhebliche Schwierigkeiten (s. o.),

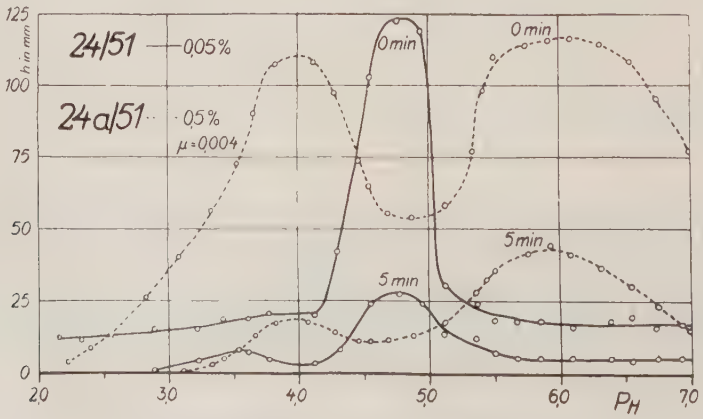


Abb. 9 Schaumdiagramm der elektrodialysierten Gelatine „Heyns" ——— 0,05%, — — — 0,5% u. 0,004 mol NaCl Zusatz mit HCl/NaOH eingestellt, 20°

da naturgemäß die 10-fach höhere Proteinkonzentration die Einstellung wesentlich stärker beeinflußt. Um die Gelatine zunächst mit Ionen abzusättigen, setzten wir in geringen Mengen Neutralsalz hinzu. Bereits bei einer NaCl-Konzentration von $\mu = 0{,}001$, besser bei 0,004, erhielten wir günstigere Verhältnisse.

Die mit NaCl-Gehalt von $\mu = 0{,}001$, 0,002 und 0,004 hergestellten Ansätze 0,5 proz. Gelatinekonzentration zeigten übereinstimmend bei der Zerschäumung ein Minimum im isoelektrischen Bereich, das durch zwei Maxima flankiert war (Abb. 9, 24a/51).

Sichtbare Denaturierung der Gelatine im Schaum (wie bei Ovalbumin, s. d.) beobachteten wir nicht. Nach dem Schaumzerfall ließen sich die Ansätze ohne merkliche Unterschiede ein zweites mal zerschäumen.

3. Ovalbumin

Nach orientierenden Vorversuchen mit Albumen ovi siccum „Merck" untersuchten wir ein zweimal kristallisiertes, durch Gefriertrocknung entwässertes elektrolytfreies Ovalbumin vom Worthington Biochemical Laboratory, Freehold, USA. Von einem geringfügigen, offenbar denaturierten Anteil wurde nach dem Lösen abzentrifugiert.

Die Sedimentation einer 0,5 proz. Lösung in Veronal-Na/NaAzetat-Puffer von p_H 8,2 und $\mu = 0{,}065$ verlief bei 50000 U/min einheitlich (Skalenabstand 5 cm). Die Sedimentationskonstante bestimmten wir zu $s_{20} = 3{,}65$ S (Abb. 10).

Elektrophoretisch war das Präparat bei einer Konzentration von 0,5% in Veronal-Na/Na-Azetat-Puffer von pH 8,6 und $\mu = 0{,}1$ bei einem Spannungsgefälle von 4,2 V/cm ebenfalls einheitlich (Abb. 11, 92/51). Bei p_H 8,2 und $\mu = 0{,}065$ (höheres Spannungsgefälle von 7,1 V/cm) und besser noch bei p_H 5,0 und $\mu = 0{,}065$ (7,9 V/cm) wurde eine Aufteilung in zwei (absteigender Ast) bzw. drei Komponenten (aufsteigender Ast) ermittelt (Abb. 11, 85/51). Die quantitative Auswertung des aufsteigenden Astes ergab: A_1 75%, A_2 22% und A_3 3%. Das steht größenordnungsmäßig in Übereinstimmung mit Angaben von Cann[40]) und Perlmann[41]), die für A_1 76,0 bzw. 81—84%, für A_2 18,2 bzw. 14—16% und für A_3 5,8 bzw. 2—4% ermittelten. (Cann arbeitete u. a. bei p_H 6,8, $\mu = 0{,}05$ unter einem Spannungsgefälle von 8,9 V/cm.) Demnach entsprach das verwendete Präparat dem gegenwärtig erreichbaren Reinheitsgrad.

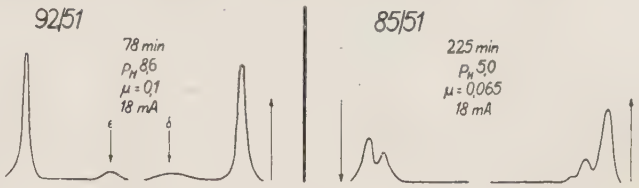


Abb. 11 Elektrophoresediagramm des kryst. Ovalbumins „Worthington", 0,5% in Veronal-Na/Na-Azetat, 92/51 : 4,2 V · cm^{-1}; 85/51 : 7,9 V · cm^{-1}

Bei der Zerschäumung des Ovalbumins benutzten wir vorzugsweise eine Konzentration von 0,1%, führten aber auch Untersuchungen bei 0,05% durch.

[40]) Cann, J. R., J. Am. Chem. Soc. **71**, 907 (1949).
[41]) Perlmann, G. E., Nature **166**, 870 (1950).

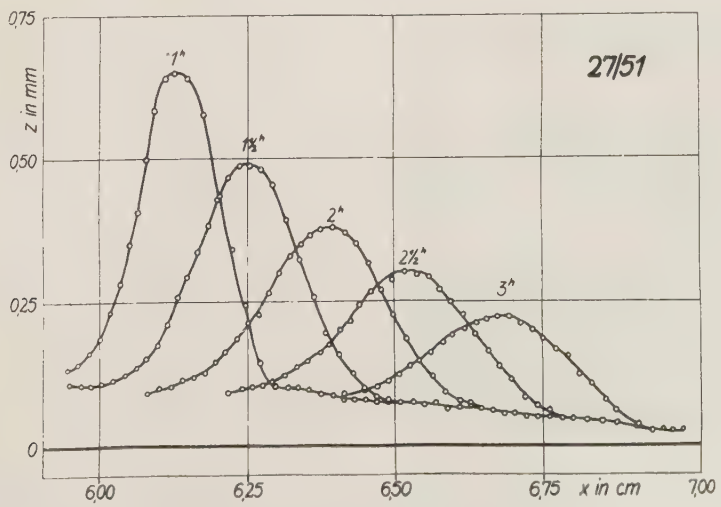


Abb. 10 Sedimentationsdiagramm des krist. Ovalbumins „Worthington", 0,5% in Veronal-Na/Na-Azetat, p_H 8,2, $\mu = 0{,}065$, 50000 U/min, Skalenabstand 5 cm

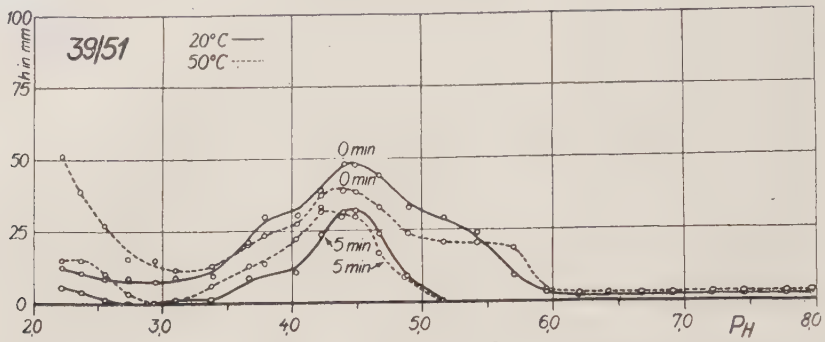


Abb. 12 Schaumdiagramm des krist. Ovalbumins „Worthington", 0,1%, mit HCl/NaOH eingestellt, 20° und 50°

Wie Abb. 12, die einen von 5 Parallelversuchen darstellt, zeigt, verursacht auch dieses Protein ein ausgeprägtes Maximum im Bereich des I. P., der in der Literatur allgemein bei 4,6—4,8 angegeben wird. In Übereinstimmung mit McBain[31]) fanden wir das Schaummaximum allerdings immer etwas gegen den I. P. nach links verschoben. Bei 20° lag es regelmäßig zwischen p_H 4,4 und 4,5 (gemittelt aus 5 Versuchen bei p_H 4,44). Bei 50° beobachteten wir in allen Versuchen eine Linksverschiebung nach p_H 4,2—4,45 (gemittelt 4,31). Im rechten Teil des Maximums zerfiel der Schaum stets schneller als links.

Das Schaummaximum bleibt allerdings relativ flach, da sich durch die Grenzflächendenaturierung des Ovalbumins, die überall da auftritt, wo nennenswert Schaum entsteht, unlösliches Protein im Schaum anreichert und dadurch dessen Entwicklung hemmt. Setzte man den Zerschäumungsvorgang über 2 Minuten hinaus fort, so vergrößerte sich die Schaumhöhe nicht weiter; es reicherte sich aber mehr und mehr Protein in denaturierter Form an der Rohrwandung an, so daß es schließlich mit einer Verminderung der Konzentration löslichen Proteins zu einer Erschöpfung des Schaumvermögens kam. Beim Zerfall des Schaumes kennzeichnet die Abscheidung denaturierten Proteins an der Rohrwandung die vorher erreichte Schaumhöhe. Abb. 13 zeigt diese Erscheinung deutlich an einem Versuch, bei dem Δ p_H auf 0,1 eingestellt war.

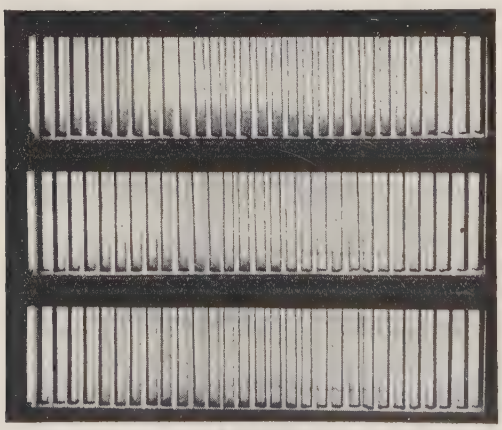


Abb. 13 Schaumcharakteristik des krist. Ovalbumins „Worthington", 0,1%, mit HCl/NaOH eingestellt, $\Delta p_H \approx 0{,}1$, nach 0, 5 und 30 min. Denaturierung sichtbar

Ähnlich wie beim Hämoglobin tritt auch bei Ovalbumin im stark sauren Bereich unterhalb p_H 3 ein Ansteigen des Schaumvermögens auf; bei 50° stärker als bei 20°.

Proteinlösungen, die bis zu vier Tagen bei 0° aufbewahrt worden waren, zeigten die gleichen Ergebnisse wie frisch hergestellte.

Diskussion

Ähnlich zu bewertende Ergebnisse würde man voraussichtlich auch bei systematischen Messungen von Oberflächenspannung, -viskosität oder -potential erhalten. Auch diese Werte sind bekanntlich abhängig von p_H und Ionenstärke. Aber gerade im Hinblick auf die Möglichkeiten, die durch die Zerschäumungsanalyse für die präparative Proteinchemie gegeben scheinen, waren Untersuchungen der beschriebenen Art besonders naheliegend. Indem wir den Begriff „Zerschäumungsanalyse" auch für diese Experimente beibehalten, erfährt dessen Anwendung eine Erweiterung über den ursprünglich von Wo. Ostwald gesteckten Rahmen hinaus.

Diese Methode hat den Vorzug einen gleichzeitigen Überblick über einen beliebigen p_H-Bereich zu gestatten. Sie läßt die Beobachtung von Zeiteffekten (Schaumzerfall) ohne Eingriff in das System zu und ist vor allem bei einiger Exaktheit im Experimentieren einfach und wegen der direkten Ablesung auch instruktiv.

Als Vorversuch für eine geplante präparative Zerschäumung sagt sie allerdings nur etwas über das Schaumvermögen aus, im allgemeinen nichts über die Anreicherung, sofern nicht durch die Erschöpfung des Schaumvermögens wie beim Ovalbumin der präparative Effekt direkt angezeigt wird.

Bei Interpretation der mit dieser Methode erzielten Ergebnisse ist allerdings zu bedenken, daß schon äußerst geringe Beimengungen schaumhemmender Stoffe (wie Äther, Azeton, Oktanol, Dekanol usw.) Schaummaxima oder sogar die gesamte Schaumentwicklung inhibieren können. Wir konnten früher zeigen[42]), daß frische Seren ihr anfänglich starkes Schaumvermögen einbüßen, wenn durch Alterung Lipoide freigesetzt werden.

Unter günstigen Bedingungen allerdings werden andererseits schauminduzierende Fraktionen entsprechend der „Verstärkerwirkung" des Gibbsschen Theorems in der Grenzfläche angereichert und bei der Zerschäumungsanalyse noch in Mengen angezeigt werden, die anderen Methoden möglicherweise entgehen. Schließlich werden Fraktionen, die das Schaumvermögen nicht beeinflussen, naturgemäß nicht angezeigt.

Wie auch Dognon u. Gougerot[26]),[27]), Perri und Hazel[30]) und Thuman, Brown und McBain[31]) zeigten, erfahren die Schaumkurven bei Anwesenheit von Salzen z. T. erhebliche Verschiebungen, deren näheres Studium noch aussteht. Proteinkonzentration und Temperatur haben nach unseren bisherigen Erfahrungen wenig Einfluß auf die p_H-bezogene Lage des Maximums. Wohl variieren dabei die Schaumhöhen und die Art des Zusammenfalls, wie wir besonders am Beispiel des kristallisierten Serumalbumins[43]) zeigen konnten. Besonders bei 3° sahen wir regelmäßig ein sehr viel stärkeres Schaumvermögen als bei 20° und dort ein nur etwas stärkeres als bei 50°. Die 50°-Kurve des Ovalbumins (Abb. 12) zeigt jedoch bei $p_H < 3$, daß gelegentlich auch ein inverser Effekt auftreten kann. Bei Gelatine und Ovalbumin waren die bei 3° auftretenden Maxima höher, aber auch breiter und dadurch weniger distinkt, weswegen auf ihre Darstellung verzichtet wird.

Während Ostwald und Siehr[44]) Hämoglobin im Schaum angereichert fanden, wies Schütz[19]) — allerdings ohne Angabe von Milieubedingungen — darauf hin, daß aus einem Gemisch von Hämoglobin und Serum zunächst hämoglobinarme Schaumfraktionen entstanden; Hämoglobin trat erst in den späteren Fraktionen auf. Nachdem Dognon bereits 1941[3]),[4]) berichtet hatte, daß Hämoglobinlösungen überhaupt nicht schäumen, benutzte er diese Erfahrung für die Reinigung dieses Proteins[26]) und schließlich für die präparative Trennung von Katalase und Hämoglobin[28]). Wir konnten die Angaben dieser Autoren mit unseren Untersuchungen voll bestätigen.

Die geschilderten Ergebnisse an Gelatine dürften in ihren Grundzügen Allgemeingültigkeit haben. Doch wird sich jedes andere Gelatinepräparat im Detail anders verhalten, da der Abbaugrad und damit u. a. das Viskositätsverhalten bekanntlich erheblichen Schwankungen unterworfen ist. Mosimann und Signer[45]) beschrieben z. B. extreme Gelatinefraktionen der Molekulargewichte 16400 und 89500 und machten wahrscheinlich, daß letztere noch Anteile von einem Molekulargewicht von 200000 enthielt.

Von besonderem Interesse scheint uns zu sein, daß das gleiche Präparat (Abb. 9) allein durch den Wechsel der Versuchsbedingungen im isoelektrischen Bereich entweder ein Maximum oder ein Minimum zeigen kann. Allerdings handelt es sich im letzten Fall eher um ein sehr breites Maximum, in dessen Scheitel ein Minimum eingesunken ist. Die Erklärung dafür liegt in der Schaumkurve der Fig. 7, wo dieser Vorgang deutlich wird. Dort führt die Bestimmung des dynamischen Schaumvermögens (0 min-Kurve) zu einem ausgeprägten Maximum. Da aber das statische Schaumvermögen im Bereich des Scheitelpunktes besonders gering ist, kommt es dort zu einem schnellen Zusammenfall und damit zu einer 5 min-Kurve, die die gleiche Charakteristik hat wie die Kurvenzüge der Fig. 9.

Wie schon Ostwald und Steiner[46]) aus Untersuchungen über Humussole schlossen, verläuft das Schaumvermögen nicht immer symbat mit der Erniedrigung der Oberflächenspannung. Wenn auch die theoretischen Vorstellungen über die Schaumbildung noch sehr lückenhaft sind, so gilt es nach zahlreichen früheren Arbeiten doch

[42]) Peters, D., Zbl. Bakt. I Orig. **157**, 181 (1951).
[43]) Peters, D., Naturw. im Druck.
[44]) Ostwald, Wo., A. Siehr, Kolloid-Z. **76**, 33 (1936).
[45]) Mosimann, H., R. Signer, Svedberg-Festschrift 464 (1944).
[46]) Ostwald, Wo., A. Steiner, Kolloid-Z. **36**, 342 (1925).

als gesichert, daß neben der Oberflächenspannungserniedrigung die Viskosität — besonders die in der Grenzfläche — von wesentlichem Einfluß ist. Beide Parameter sind erfahrungsgemäß pH-abhängig. Die Viskosität von Gelatinelösungen zeigt nach Freundlich und Neukircher[47]) im I. P. ein Minimum. Pouradier und Abribat[48]) berichteten, daß bei Gelatinelösungen auch die Oberflächenspannung umso geringer ist, je mehr man sich dem I. P. nähert. Neuerdings lieferte Burcik[49]) einen wertvollen Beitrag zu dieser Fragestellung, indem er Messungen der Oberflächenspannung, der Oberflächenviskosität und der Schaumfähigkeit von Na-Laurat-Lösungen durchführte.

Da die Schaumlamelle aus zwei Grenzflächen und einer Flüssigkeitsschicht variabler Dicke aufgebaut ist, wird ihre Stabilität sowohl von der Viskosität der Flüssigkeit wie der der Grenzfläche bestimmt werden. Dabei ist nach Adam[50]) die Grenzflächenviskosität wegen der Anreicherung und Orientierung der Proteinmoleküle naturgemäß die höhere.

Durch ein mit- bzw. gegenläufiges Zusammenwirken von Oberflächenspannung und Viskosität würden sich ohne die Notwendigkeit weiterer Annahmen die bei der Gelatine gemachten Beobachtungen über das Einsinken eines Minimums im Scheitel des Maximums erklären lassen.

Es ist allerdings anzunehmen, daß das Schaumvermögen darüber hinaus auch noch von anderen Faktoren wie Denaturierung (s. Ovalbumin) oder zeitabhängiger Orientierung der Proteinmoleküle in der Grenzfläche sekundär beeinflußt wird. Nach Adam[50]) ist für die Schaumentstehung auch von wesentlicher Bedeutung, daß die Lösung zu einem steilen Oberflächenspannungsgradienten fähig ist.

Bei Betrachtung dieser Verhältnisse drängt sich ein Vergleich mit den von Gorter[51])-[53]) beschriebenen Spreitungsversuchen auf, den wir auf das Beispiel des Ovalbumins beschränken wollen. Zwar zeigt die Schaumkurve des Ovalbumins einen gleichsinnigen Verlauf wie die von Gorter, van Ormondt und Dom[54]) ermittelte Spreitungskurve. Man darf daraus aber nicht schließen, daß Schaumfähigkeit nur ein anderer Ausdruck für Spreitungsfähigkeit sei. Bei der Spreitung ist die Grenzfläche gegeben; es wird das Ausmaß ihrer Bedeckung gemessen. Bei der Zerschäumungsanalyse dagegen wird die Grenzfläche erst vom System selbst gebildet, wie einleitend bemerkt wurde. Die Fähigkeit, neue Grenzfläche zu bilden, ist ein integrierender Faktor des Schaumvermögens, sie zu erhalten ein zweiter. Es erscheint daher durchaus als möglich, daß es Substanzen gibt, die wohl spreiten, aber Schaumvermögen nicht induzieren — wie Hämoglobin im elektrolytarmen Milieu.

Der von uns beobachtete Kurvenlauf für Ovalbumin deckt sich nicht exakt mit dem von Thuman, Brown und McBain[31]) ermittelten. Diese Autoren sahen bei einer Konzentration von 0,05% das Maximum bei pH 3,7—4,0. Auch sie verwendeten ein kristallisiertes Produkt, das allerdings nicht mit anderen Methoden charakterisiert wurde. Ihre Ablesungen an Einzelzerschäumungen erfolgten an einem modifizierten Schaummesser nach Stiepel. Durch den rechts schneller erfolgenden Schaumzerfall erschien in unseren Versuchen die Möglichkeit diskutabel, daß das statische Schaumvermögen gegen das dynamische etwas nach links verschoben sein könnte. Da sie aber das dynamische Schaumvermögen gemessen haben, kann unseres Erachtens die Diskrepanz nur durch das Protein selbst erklärt werden.

Tiselius und Svensson[55]) bestimmten den I. P. des Ovalbumins elektrophoretisch bei $\mu = 0{,}01$ zu 4,72, Longsworth[56]) bei $\mu = 0{,}1$ zu 4,58. Bei Zugrundelegung dieser Werte stimmen wir allerdings mit McBain[31]) darin überein, daß das Schaummaximum gegen den I. P. etwas in das saure Gebiet verschoben ist — bei uns bei 20° nach pH 4,4—4,5, bei 50° nach 4,2 bis 4,45.

Da es bisher aber noch nicht gelungen ist, ein elektrophoretisch einheitliches Ovalbumin zu gewinnen, wird es notwendig sein, zu gegebener Zeit die einzelnen Fraktionen des Proteins erneut zu untersuchen.

[47]) Freundlich, H., H. Neukircher, Kolloid-Z. **38**, 180 (1926).
[48]) Pouradier, J., M. Abribat, J. chim. phys. **43**, 186 (1946).
[49]) Burcik, E. I., J. Coll. Sci. **5**, 421 (1950).
[50]) Adam, N. K., The Physics and Chemistry of Surfaces, 3rd ed. (1949) 142.
[51]) Gorter, E., in C. L. A. Schmidt, The Chemistry of the Amino Acids and Proteins (1945) 428, 1125.
[52]) Trurnit, H. J., Fortschr. Chem. org. Naturstoffe **4**, 347 (1945).
[53]) Bull, H. B., in M. L. Anson, J. T. Edsall, Advances in Protein Chemistry, Vol III, 95 (1947).
[54]) Gorter, E., J. van Ormondt, F. J. P. Dom, Proc. Kon. Akad. Wet. **35**, 838 (1932).
[55]) Tiselius, A., H. Svensson, Trans. Farad. Soc. **36**, 16 (1940).
[56]) Longsworth, G., Ann. N. Y. Acad. Sci. **41**, 267 (1941).

Die irreversible Denaturierung des Ovalbumins beobachtete bereits Ramsden[15]); Wu und Ling[57]) beschrieben diesen Effekt, der auch beim Schütteln von Ovalbuminlösungen auftritt, näher und lokalisierten ein Koagulationsmaximum bei p_H 4,8.

Das Auftreten des Schaumvermögens im sauren Bereich unterhalb von p_H 3, das gleichfalls von den amerikanischen Autoren beschrieben wurde und mit dem Verlauf der Spreitungskurve in Übereinstimmung steht, ist nach den Untersuchungen von Sjögren und Svedberg[58]) von sekundärer Bedeutung, da diese Autoren an Hand von Sedimentationsmessungen gezeigt haben, daß Ovalbumin nur im p_H-Bereich 4—9 stabil ist. Dasselbe dürfte zutreffen für das von McBain im alkalischen Gebiet $>$ p_H 10 ermittelte Schaumvermögen, das ebenfalls in der Spreitungskurve eine Parallele findet.

Aus ihren Untersuchungen an Salmin, dessen I. P. bei p_H 12 liegt, das in 0,5 proz. Lösung aber bei p_H 10 ein Schaummaximum zeigte, schlossen die amerikanischen Autoren, daß auch beim Salmin die Linksverschiebung existiert.

Wegen der extrem alkalischen Lage des I. P. der Protamine hatten wir bereits 1948 einige Versuche mit Clupein und Salmin*) durchgeführt. Unsere Versuche erstreckten sich u. a. auch auf Temperaturen von 3° C und auf Konzentrationen bis zu 5% bei Einstellung mit NaOH bzw. Glykokoll-Puffer. Immer war das Schaumvermögen so außerordentlich gering, daß wir es als Anzeichen einer Verunreinigung ansprachen und daher die Versuche abbrachen. Nach Angaben von Gorter[59]) besitzt Clupein kein Spreitungsvermögen. Da es sich bei den Protaminlösungen eher um echte als um kolloidale Lösungen handelt, wird man dieser Stoffklasse ein Schaumvermögen erst dann endgültig zuschreiben dürfen, wenn es gelungen ist, die Reinheit der Präparate eindeutig unter Beweis zu stellen.

Die p_H-Abhängigkeit der Schaumkurven macht verständlich, warum sich gelegentlich in der Literatur Hinweise finden, daß der Trennerfolg bei einer präparativen Zerschäumung durch Einblasen von CO_2 besser erreicht wurde als bei Verwendung von Luft. Clark und Ross[60]) berichten über entsprechende Erfahrungen bzgl. des Schaumvermögens von Ovalbumin und diskutieren in diesem Zusammenhang eine Reaktion zwischen Protein und CO_2. Nach den vorliegenden Untersuchungen erklärt sich dieser Effekt aber allein durch die Säuerung des Systems und die damit verbundene Annäherung an das Gebiet maximaler Schaumentwicklung.

Die hier geschilderten Ergebnisse lassen es als wünschenswert erscheinen, entsprechende Untersuchungen auch an anderen Proteinen vorzunehmen, da es nicht ausgeschlossen ist, daß die Zerschäumungsanalyse in der beschriebenen Form neben anderen Methoden zu Aussagen berechtigt, die für die präparative Eiweißchemie von Bedeutung sind.

Zusammenfassung

Nach einem Überblick über präparative Anwendungen der Zerschäumungsanalyse im Gebiet der Eiweißchemie wird eine Methode für die Bestimmung des dynamischen und statischen Schaumvermögens von Eiweißkörpern beschrieben. Wegen des durch Salze induzierten starken Schaumvermögens erwies es sich als zweckmäßig, in ungepufferten Lösungen bei direkter Einstellung des p_H mit HCl bzw. NaOH zu arbeiten. Es werden p_H-abhängige Schaumdiagramme einiger isostabiler Proteine beschrieben.

1. Die Ergebnisse von Dognon über das Nichtauftreten eines Schaumvermögens innerhalb des Stabilitätsbereiches des Hämoglobins wurden bestätigt.

2. Gelatinelösungen zeigten je nach Vorbehandlung und Versuchsbedingungen entweder maximales oder minimales Schaumvermögen im isoelektrischen Bereich. Da das Minimum als Einsenkung im Scheitel eines Maximums zu deuten ist, wird der Einfluß zweier konkurrierender, p_H-abhängiger Faktoren — der Oberflächenspannung und der Viskosität — auf das Schaumvermögen diskutiert.

3. Das Schaummaximum des kristallisierten Ovalbumins wurde bei 20° zu p_H 4,4—4,5, bei 50° zu 4,2—4,45 bestimmt. Es liegt in Übereinstimmung mit McBain — wenig in das saure Gebiet verschoben — in unmittelbarer Nähe des isoelektrischen Punktes. An der Grenzfläche auftretende Denaturierungserscheinungen werden beschrieben.

4) Unter Hinweis auf eigene Untersuchungen wird die Frage des Schaumvermögens der Protamine diskutiert.

Die verwendeten Präparate von Gelatine und Ovalbumin wurden durch Sedimentations- und elektrophoretische Untersuchungen charakterisiert.

Den Herren H. Giese und R. Geister danke ich für ihre experimentelle Mitarbeit.

*) Die Präparate verdankte ich dem Entgegenkommen von Herrn Priv. Doz. Dr. H. M. Rauen, Institut für vegetative Physiologie, Frankfurt/M.

[57]) Wu, H., S. M. Ling, Chin. J. Physiol. **1**, 407, 431 (1927).

[58]) Sjögren, B., T. Svedberg, J. Am. Chem. Soc. **52**, 5187 (1930).

[59]) Gorter, E., Trans. Farad. Soc. **33**, 1125 (1937).

[60]) Clark, G. L., S. Ross, Ind. Eng. Chem. **32**, 1594 (1940).

Aus dem Kolloid-Laboratorium der Lehr-Anstalt für Allgemeine und Soziale Hygiene im Hygienischen Institut der Hansestadt Hamburg

Über die Quellung fester Paraffine durch Einwirkung von Harnstoff

Von K. Schultze

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 25. Oktober 1951)

In vorausgehenden Untersuchungen[1]) hat Verf. gezeigt, daß die Benetzbarkeit der festen Paraffine, die Devaux durch ihr Aufgießen in geschmolzenem Zustand auf Wasseroberflächen erreichte, dem Entstehen kolloider Oberflächen zuzuschreiben ist. Diese benetzbaren Oberflächen kann man infolgedessen auch als gequollene Oberflächen betrachten, und so liegt es nahe zu untersuchen, ob bekannte Quellungsmittel ebenfalls die Paraffinquellung beeinflussen können.

Nun ist Harnstoff seit langem als quellungsbegünstigende Substanz bekannt. Er begünstigt nach Bechhold[2]) die Quellung und Permeabilität der Gelatine; in der Physiologie ist er als Diureticum wichtig, das auch auf das Nierenfilter auflockernd wirkt; in der Bakteriologie bringt er den Schleim der Sputa zur Lösung.

Bringt man in diesem Sinne Tropfen einer wässerigen Harnstofflösung auf eine Paraffinoberfläche, so scheiden sich infolge Eintrocknung an der kugeligen Oberfläche feine oder auch gröbere Harnstoffkristalle aus, die von Zwischenräumen durchsetzt schließlich eine matt glänzende oder höckerige Kugel bilden. Überläßt man nun diese Kugel weiterhin so lange der Verdunstung, bis auch das Innere vollständig austrocknet, so geschieht bei einer Anzahl Paraffinen, aber keineswegs bei allen, in diesem letzten Stadium noch Folgendes: Aus der Linie, in der der erstarrte Tropfenrand aus Paraffin berührt, schiebt sich Harnstofflösung vor, die dann auffallend weiße Ausscheidungen bildet. Löst man nun endlich den ganz erstarrten Tropfen mit einigen Tropfen Wasser, so löst sich keineswegs das ganze Gebilde auf, es bleibt vielmehr eine unlösliche kreidige Substanz insbesondere um die Randlinie herum wie ein Randteppich zurück. Diese weiße Substanz haftet fest an der Paraffinunterlage. Durch vorsichtiges Behandeln mit organischen Lösungsmitteln kann man sie herauslösen, wonach sich zeigt, daß die Paraffinoberfläche an den bedeckten Stellen ausgezehrt ist und zwar umso tiefer, je dicker die weiße Umwandlungsschicht geworden ist.

Man kann diesen Tropfenversuch auch in größerem Maßstabe anstellen, indem man praktischerweise eine Paraffinscheibe etwas aushöhlt oder mit einem Rande versieht, so daß eine größere Harnstofflösungsmenge darin austrocknen kann. Dann wird die kreideweiße Substanz nicht in dünner Teppichschicht ausgeschieden, sondern sie wächst am Rande zu einer kleinen Mauer empor. Inzwischen scheiden sich im Innern der Lösung zentimeterlange Harnstoffkristalle aus, die von der noch vorhandenen Lösung umrandet werden (Abb. 1). Diese kapillaren Flüssigkeitsränder bauen dann ebenfalls längere kreideweiße Mauern auf, die nach Auflösung des Harnstoffes mit Wasser frei daliegen. Erneute Aufgabe von konzentrierter Harnstofflösung macht das Netz der weißen Substanz zunehmend enger, bis von der ursprünglichen Paraffinoberfläche nichts mehr zu sehen ist und außerdem die ersten Bildungen, insbesondere die erste Randmauer auf mehrere Millimeter angewachsen ist (Abb. 2).

Die kreideweiße Substanz ist Paraffin; man kann sie schon durch geringes Auswaschen vom anhaftenden Harnstoff befreien, ohne daß sie sich verändert. Sie enthält dann, wie die Analyse zeigte, keinen Stickstoff, also auch keinen Harnstoff.— Beachtlich ist, daß nicht, wie bei den Untersuchungen von Bengen[3]) und W. Schlenk[4]) ein Additionsprodukt sichtbar wird, das erst durch Wasser zersetzt werden muß, um das Paraffin wieder in Freiheit zu setzen. Auch gibt ein in spätem Stadium abgesogener kristallhaltiger Tropfen bei Wasserzusatz keine Paraffinabscheidung.

Einen Einblick in die Mechanik der Paraffinquellung erhält man auf folgende Weise: Man biegt einen etwa 8 Zentimeter breiten, 5 Millimeter dicken Paraffinstreifen zu einem Winkel um, so daß man ihn hochkant in eine Kristallisierschale stellen kann. Dann gießt man in die Schale konzentrierte, mit Kristallen durchsetzte wässerige Harnstofflösung, jedoch nur so hoch, daß der Paraffinstreifen etwa 1 cm tief eintaucht. Nach einigen Stunden kann man entlang der Wasserlinie einen weißen Rand entdecken. Dieser Rand wächst danach

Abb. 1

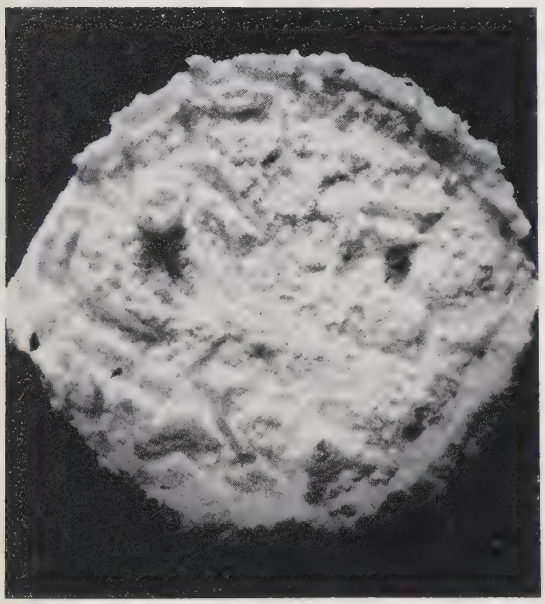


Abb. 2

schneller an der Paraffinwand aufwärts und wird zugleich auch dicker. Es ist dazu wichtig, das Niveau des Kristallbreies stets zur alten Höhe nachzufüllen und gute Verdunstung zu ermöglichen. Die Lösung kriecht nämlich ständig zwischen der noch unversehrten Paraffinwand und dem neugebildeten schwammigen, weißen Paraffin aufwärts, greift die unversehrte Wand an und bildet dort und am oberen Flüssigkeitsrand ständig neue Ausscheidungen. So wird die Paraffinwand von immer neuer Lösung benetzt und von unten bis oben umgewandelt. Daher kommt es, daß das umgewandelte Paraffin eine zunehmend dickere Schicht bildet, die aber schließlich den inneren Zusammenhalt verliert und sich in Lamellen abtrennt, zwischen denen sich Luftschichten auftun. Färbt man das Paraffin zu einem Teil vor dem Ausgießen mit Sudanrot, so werden die zugehörigen Paraffinabscheidungen und somit die Lamellen rot. — Die äußerste Lamelle ist die älteste und zugleich auch die niedrigste; sie ist von ihrem Ursprungsort am weitesten durch die nach ihr entstehenden Lamellen abgedrängt (Abb. 3). Die Volumenvergrößerung dieser Paraffinquellung ist erheblich, wie auch Abb. 3

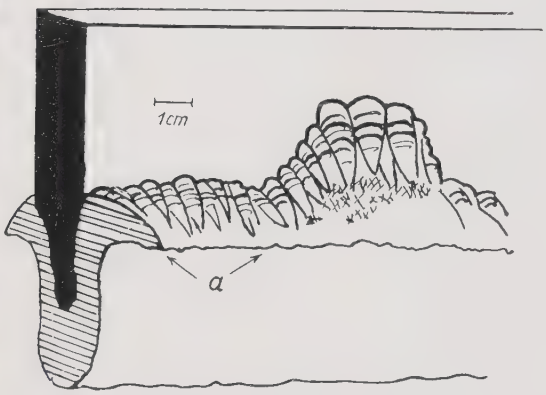


Abb. 3 Senkrecht stehender Paraffinstreifen, dessen unterer Teil durch Harnstoff-Einwirkung aufgequollen ist; a zeigt die Linie, bis zu der das Paraffin in die Harnstofflösung eintauchte, darüber sieht man die leicht abwärts geneigten, konischen Quellungsformen mit den Querrissen der Lamellenbildung. Kreuze zeigen die Lage von Harnstoffkristallen an; links ist eine Schnittfläche zu sehen, in der das noch unverändert gebliebene Paraffin schwarz markiert ist, während die Schnittfläche des Paraffingels gestrichelt ist

des soeben beschriebenen Versuches zeigt. — Gibt man zwischen zwei aufeinander liegende Paraffinplatten konzentrierte Harnstofflösung, so hebt die Quellung des Paraffins die obere Paraffinplatte in die Höhe. Die sich auf bestimmte kapillar-günstige Punkte vereinigende Lösung bildet in diesen aus dem Paraffin weiße Säulen, die bald mehrere Millimeter groß sind.

Stellt man einen wie oben im Winkel gebogenen Paraffinstreifen, der schon eine Kante schwammigen Paraffins aufweist, steil auf, so daß die Winkelschneide oben ist und nur die beiden Enden des Streifens in die Harnstofflösung tauchen, so wandert die Harnstofflösung in dem schwammigen

Paraffin aufwärts. Oben unterhalb der Winkelschneide sind die Bedingungen, insbesondere der Verdunstung, für die Bildung des weißen gequollenen Paraffins am günstigsten; es breitet sich nach allen Seiten aus, und allmählich quillt dort das Paraffin zu zentimeterdicken Klumpen. An einigen Stellen dieser Klumpen blühen die grauglasigen Kristalle des Harnstoffs aus. Das Gewicht des gequollenen Paraffins und die Schwächung des ausgezehrten Paraffinstreifens werden schließlich so groß, daß ersteres in großen Stücken herabfällt und später auch der Paraffinstreifen weitgehend verbogen und zerbrochen wird. — In der schwammigen Schicht des gequollenen Paraffins kann man auch Salze aufsteigen lassen, z. B. Salpeter oder Ammoniumchlorid, die dann an geeigneten Stellen ausblühen. Alles, was ausblühen kann, geht zu den Stellen der besten Verdunstung, also in die Außenseiten. Eine Additionsverbindung müßte auch in die Außenseiten wandern. Aber davon ist nichts zu bemerken und auch die Lamellenbildung zeigt gerade die umgekehrte Lagerung des entstehenden weißen Paraffins; es wandert nicht, es wird nur abgedrängt, wie das bei jeder Quellung geschieht.

Das durch Harnstoff gequollene Paraffin stimmt in seinen Eigenschaften durchaus mit dem benetzbaren Paraffin von Devaux überein. Das zeigt sich besonders in der Brauchbarkeit als Wasser-benetzbares Medium, das infolge seiner kapillaren Beschaffenheit Ausblühungsvorgänge nicht nur gestattet, sondern mit ihrer Hilfe weiteres Paraffin umwandelt. Auch hier gibt starkes Austrocknen eine reversible Unbenetzbarkeit. Schon durch Einwirkung der Luftfeuchtigkeit nimmt die Benetzbarkeit von Paraffin zu, die Methode von Devaux vertieft diese Einwirkung; die Anwendung von Harnstoff führt diese immerhin nur oberflächliche Umwandlung zu einer völligen Aufquellung der gesamten Substanz. Daher gelingt es auch, geschabtes Paraffin durch gründliche Vermengung mit wässerigem Harnstoffkristallbrei in größerer Menge innerhalb einiger Tage völlig aufzuquellen.

Es lag nahe, die Quellbarkeit mit der Benetzbarkeit in Beziehung zu setzen, insofern, als einige Paraffine durch Harnstoff nicht zur Quellung zu bringen waren. Die B-Zahl-Bestimmung ergab folgendes:

Tabelle 1

Protokoll Nr.	B-Zahl des gequoll. Paraffins	Harnstoff-quellung
11	1 — 3	+
12	3 — 6	—
13	1	+
14	1 — 2	+
15	2	+
Sch 4	3	+*)

*) = erschwerte Bildung

Zur Kennzeichnung der Paraffine diene die folgende Aufstellung:

Nr. 11 Tafelparaffin weiß 52/54°C Ostzonenware**)

Nr. 12 Hochgradiges Tafelparaffin, elfenbein ca. 62/64°C Ölgehalt ca. 0,3

Nr. 13 Tafelparaffin weiß ca. 52/54°C vollraffin., Ölgehalt ca. 0,5

Nr. 14 Tafelparaffin weiß ca. 54/56°C vollraffin., Ölgehalt 0,5—0,75

Nr. 15 Paraffin für histologische Zwecke (Fa. E. Merck)

Sch 4 Ozokerit, raffin. (Fa. Schliemann, Hamburg).

Benetzungszahl und Quellbarkeit der Paraffine stimmen demnach überein: der geringeren Benetzbarkeit von Nr. 12, nämlich 3—6 entspricht seine Unquellbarkeit, der erschwerten Quellbarkeit von Nr. Sch 4 die geringere Benetzbarkeitszahl 3. Die B-Zahlen beziehen sich auf die Paraffin-Wasserseiten nach Devaux, für die beste Benetzbarkeit bei 1 liegt.

Das entstandene Gel, so wie es bei den Abbildungen zu sehen ist, ist unelastisch; beim Eintrocknen wird es hart und kann zu einem feinen Pulver zerdrückt werden. Wird es aber — möglichst noch in feuchtem Zustand — gewässert um den Harnstoff zu entfernen, so wird es weich und läßt sich leicht zusammendrücken ohne zurückzufedern und nimmt dabei schließlich wieder die Konsistenz des ursprünglichen Paraffins an; hierbei scheint die Temperatur einen erheblichen Einfluß zu haben. Beim Wässern löst sich ein kleiner Teil des Gels zu einer stabilen kolloiden Lösung; der weitaus größere Teil des Gels ist gröber dispers. Das gewässerte Gel ist nach dem Trocknen schwer benetzbar; hierzu sei auf das kreideweiße Paraffingel in der 2. Abb. des Verf. erwiesen. Beim Erhitzen schmilzt das Gel und liefert beim Erstarren wieder das ursprüngliche, grau-weiße glasige Paraffin.

**) Die Paraffine Nr. 11 bis 14 wurden freundlicherweise von der Deutsch-Amerikanischen Petroleum Gesellschaft zur Verfügung gestellt.

Zusammenfassung

Es wird gezeigt, daß konzentrierte wässerige Harnstofflösung Paraffine an der Oberfläche langsam angreifend, dann zunehmend schneller in die Tiefe vordringend gänzlich umwandeln kann, wobei ein weißes Paraffin höheren Dispersitätsgrades entsteht. Dabei lassen sich Harnstoff-Additionsprodukte nicht feststellen. Das Verhalten des umgewandelten Paraffins hat größte Ähnlichkeit mit dem Produkt, das durch Aufgießen geschmolzenen Paraffins auf Wasser nach Devaux erhalten werden kann. Die Umwandlung wird deswegen ebenfalls als Quellung gedeutet.

Schrifttum

1) Schultze, K., Kolloid-Z. **121**, 57 (1951); **122**, 43 (1951).
2) Bechhold, H., Die Kolloide in Biologie und Medizin. 4. Aufl. (Dresden und Leipzig 1922).
3) Bengen, Angew. Chemie **63**, 207 (1951).
4) Schlenk, W., Angew. Chemie **61**, 447 (1949); **62**, 299 (1950).

Die mechanischen Vorgänge beim Streckspinnverfahren

Abschließende Bemerkung zu den gleichgenannten Arbeiten von V. Elsässer[1] u. G. Bozza[2]

Von H. Pupke (Greifswald)

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 11. März 1951)

In drei Arbeiten hatte Elsaesser[3]) die Vorgänge beim mechanischen Spinnprozeß des Kupferkunstseide-Streckspinnverfahrens untersucht. Zu den von Elsaesser benutzten Grundgleichungen und zu den experimentellen Folgerungen hatte ich einige Bemerkungen[4]) gemacht und insbesondere an Hand eines Diffusionsmodells darauf hingewiesen, daß die von Bozza vertretene und von Elsaesser übernommene Hypothese, die innere Reibung am Trichterende betrage 10^{10} Poise, jeglicher experimentellen Grundlage entbehre. Elsaesser[1]) und Bozza[2]) haben ihrerseits zu meinen Bemerkungen Stellung genommen. In einer längeren brieflichen Diskussion ist nun weitgehende Übereinstimmung in den Ansichten erzielt worden. Die mechanischen Vorgänge beim Streckspinnverfahren sind daher wie folgt zu verstehen: Die aus der Spinnbrause austretende Zelluloselösung erleidet infolge innerer Spannungen eine Faserverdickung[5]). Durch die Streckung und die Diffusion wird der Faserquerschnitt verringert, durch die Koagulation erhält er eine größere Festigkeit. Am Trichterende ist mit einer Viskosität $\eta \sim 10^5$ Poise zu rechnen; jedoch ist der Koagulationsvorgang am Trichterende noch nicht abgeschlossen, so daß sich die Viskosität bis zum endgültigen Blaufadenzustand noch um einige Größenordnungen ändern könnte, wobei der Wert 10^{10} als „plausibel erscheint, aber vorderhand nicht experimentell bestätigt werden kann“[6]).

Bezüglich der Berechnung der Viskosität und der Diffusion gelten daher die folgenden Richtlinien:

1. Die Troutonsche Formel E IV (2) und die Gleichung für laminare Strömung E IV (1) gestatten eine Bestimmung der Viskosität bis etwa $\eta > 10^5$ Poise. Eine Überschlagsrechnung führt für das Verhältnis der Reibungskräfte f (laminar): f (turbulent) auf den Wert 2; da die Kraft für die Wirbelablösung ohne willkürliche Annahmen nicht ermittelt werden kann, ist innerhalb des angegebenen Bereiches Gl. E IV (1) zulässig. Gl. (35) aus P I könnte der Viskositätsänderung infolge der Koagulation Rechnung tragen; doch bietet sich z. Z. noch keine experimentelle Möglichkeit einer quantitativen Darstellung für Werte $\eta > 10^5$ Poise.

2. Ob in der Troutonschen Gl. E IV (2) mit dem Faktor $^1/_3$ oder nach P I mit $^1/_2$ gerechnet wird, ist eine Frage der Zweckmäßigkeit. Obgleich die Rechnungen mit $^1/_2$ begonnen werden müßten, da es sich im Anfang um eine zähe Flüssigkeit handelt, ist für größere Werte η, wo das plastische Verhalten zum Ausdruck kommt, $^1/_3$ geraten. Zur Vereinfachung der Rechnungen kann daher mit $^1/_3$ gerechnet werden.

3. Eine Berechnung der Diffusion läßt sich nach der in P I angegebenen Weise

[1]) Elsaesser, V., Kolloid-Z. **118**, 121 (1950), abgek. als E IV
[2]) Bozza, G., Kolloid-Z. **118**, 125 (1950), abgek. als B.
[3]) Elsaesser, V., Kolloid-Z. **111**, 174 (1948), abgek. als E I; **112**, 120 (1949), abgek. als E II; **113**, 37 (1949), abgek. als E III.
[4]) Pupke, H., Kolloid-Z. **118**, 33 (1950), abgek. als P I.
[5]) Pupke, H., Über Faserverdickung unter der Spinnbrause, erscheint in „Z. f. Faserstoff-Forschung und Textiltechnik“. Danach ist eine Wasseraufnahme durch Diffusion nicht anzunehmen (vgl. E IV, s. 161).
[6]) Elsaesser, V. lt. briefl. Mitt. v. 28. 2. 51.

durchführen. Bei den von Bozza[7]) erhobenen Einwänden ist folgendes zu beachten:

a) Die Ausgangslösung enthält ca. 90% Wasser, diese Lösung wird dann in Wasser gebracht und es ist daher von einer eigentlichen Grenzfläche gar nicht zu sprechen. Man kann also so rechnen, als ob eine Diffusion im Innern einer Flüssigkeit stattfindet. B. rechnet nach dem 1. Fickschen Diffusionsgesetz:

$$\frac{dS}{dt} = -\alpha q \frac{dc}{dx}, \quad [\alpha] = \mathrm{cm^2\,sec^{-1}}, \qquad (1)$$

und erhält die Gl.

$$-\frac{dN_2}{dt} = \frac{2\alpha' N_2}{r}, \quad c = \frac{N_2}{\pi r^2 h_0}, \quad [\alpha'] = \mathrm{cm\,sec^{-1}}. \qquad (2)$$

Diese kann offenbar nicht zutreffen.

Vielmehr läßt sich die Formel P I (7) folgendermaßen herleiten: aus (1) und dem Wert von c nach (2) ergibt sich

$$\frac{dN_2}{dt} = -\alpha \cdot 4\pi \frac{N_2}{2\pi r h} \approx \alpha \frac{N_2}{0}.$$

Der Faktor 4π ist wegen der Normierung von h belanglos.

Bei strenger Rechnung wäre (s. Abb. 1):

für

$$t = t_0 \qquad \begin{matrix} c = c_0, \text{ wenn } x < r \\ c = 0, \text{ wenn } x > r \end{matrix} \qquad (3)$$

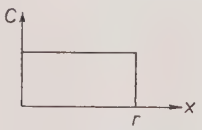


Abb. 1

und es ist

$$\frac{dc}{dx} = 0 \quad \text{für } x < r \text{ und } x > r; \qquad (4)$$

an der Stelle x = r ist wegen des Konzentrationssprunges:

$$\frac{dc}{dx} = \varkappa.$$

d. h. die strenge Durchführung des Grenzgesetzes ist nicht möglich. Aus dem gleichen Grund ist auch das 2. Ficksche Gesetz nicht anwendbar:

$$\left(\frac{\partial c}{\partial t}\right)_x = \alpha \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}\right)_t. \qquad (5)$$

Es sei bemerkt, daß in der Theorie der Lösungen die adhärierende Diffusionsschicht δ eingeführt wird und gesetzt wird[8]):

$$\frac{dc}{dx} = \frac{c - c_0}{\delta}. \qquad (6)$$

b) B. leitet aus der Konstanz des Volumens Beziehungen her, die die Gl. P I (15) und (21) darstellen und auch richtig sind; die aus der Konstanz des Zellulose-Durchlaufs von B. abgeleiteten Beziehungen, die denen von P I widersprechen, sind dagegen unter anderen Voraussetzungen abgeleitet. Es war ja gerade der Sinn der Einführung der Konstanten δ und ε, daß nicht $\delta = \beta$ und $\varepsilon = \beta + \gamma$ war; tatsächlich ist $\varepsilon = \delta + \gamma$, wie aus P I Gl. (17), (22), (23) folgt. Und zwar war unter $v_z = v_0 e^{\beta z}$ diejenige Geschwindigkeit verstanden, mit der sich ein Volumenelement ohne Streckung von z = 0 nach z = L bewegt. Durch die Streckung wird aber gerade dieser Ansatz nicht befolgt, sondern dafür ist maßgebend der Koeffizient δ.

Aus P I Gl. (22) folgt

$$\frac{h_s}{h_0}\frac{t}{t} = \frac{r_\delta}{r_0} \qquad (7)$$

und es ist $v_s \neq v_z$, wie auch numerisch sich $\beta \neq \delta$ ergibt. Da $\delta > \beta$, ist v_s bereits konstant, während v_z (also die scheinbare Fadengeschwindigkeit) sich noch ändert. Die gemachten Ansätze sind also mit der Erfahrung im Einklang.

B. möchte die Rechnung nur mit 2 Koeffizienten z. B. β und γ durchführen; es muß dann allerdings auf die Begriffe „wahre" und „scheinbare" Fadengeschwindigkeit verzichtet werden.

In den Rechnungen P I ist es notwendig Gl. (9) zu benutzen, wenn β in P I (16) nicht Null sein soll. Wird dagegen, wie B. es tut, nur mit 2 Koeffizienten gerechnet, ist der Ansatz von B. berechtigt.

c) Wird außer der Diffusion des Ammoniak noch berücksichtigt, daß etwa 1/4 Kupfer im Spinntrichter ausgeschieden wird, so lautet die Endgleichung statt P I Gl. (24):

$$c^{(L)} = \frac{1}{1 + K_2 e^{-\frac{\alpha}{u_0 v_0 h_0} \cdot \int_0^z \frac{1-\beta z}{e^{\left(\beta + \delta - \frac{\varepsilon}{2}\right) z}} dz}} + \frac{3}{1} K_3 + K_4 \qquad (8)$$

wobei $u_0 = 2\pi r_0$[9]).

Gl. (24) in P I besteht also unter den gemachten Voraussetzungen zu Recht.

[7]) B. 3c, 125.

[8]) vgl. A. Eucken, Grundriß der physikalischen Chemie, 4. Aufl., 406 (Leipzig 1934).

[9]) In P I Gl. (18) war infolge eines Schreibfehlers O_0 geschrieben; „O⁰" war aber berechnet nach obiger Gl. für u_0.

Die numerische Auswertung der Gl. (8) führt unter Berücksichtigung des Wertes für den Faserquerschnitt am Trichterende[10]) $q_s = 0{,}638 \cdot 10^{-5}$ cm² zum Wert $c^{(L)} = 0{,}1017$, d. h. angenähert dem Wert von P I $c^{(L)} = 0{,}102$.

4. Der aus dem Diffusionsmodell hergeleitete Wert für die Konzentration ist gleich dem experimentell gefundenen Wert für den Substanzverlust. Daraus folgt, daß der Substanzverlust durch Diffusion erklärt werden kann. Nun betont Elsaesser[11]), daß sowohl aus der Analyse des Blaufadens als auch aus der Durchmesser-Messung der Faser sich die „Konzentration" um den Faktor 1,4 ändern muß. Da die Diffusionsvorgänge nicht an die Vorgänge der Koagulation gebunden sind, ist in der veränderten Struktur durch die Koagulation die Ursache zu suchen. Die Koagulation setzt bereits vor dem optimalen Zustand ein. Nach Erreichen des optimalen Zustandes hat sich eine Oberflächenschicht gebildet — möglicherweise werden diese Koagulate immer wieder zerrissen[12]) —, die für den weiteren Verlauf maßgebend ist und bedingt, daß nunmehr die Reibungskraft bezüglich der neuen Oberflächenschicht in Erscheinung tritt. Die weitere Koagulation geht dann nur im Innern vor sich und tritt äußerlich nicht mehr wesentlich in Erscheinung, da die Fasergeschwindigkeit konstant wird. Die Oberflächenkoagulation wirkt nun im Rechnungsgang so, als ob die Konzentration sich um den Faktor 1,4 vergrößert hätte, was aus der scheinbaren gegen die wahre Fadengeschwindigkeit geschlossen wird. Wenn man daher in P I Gl. (4) für c den Wert 0,09 . 1,4 setzt, so folgt:

$$\eta_{z=L} = 0{,}01\, e^{138{,}2 \cdot 0{,}09 \cdot 1{,}4} = 3 \cdot 10^5 \text{ Poise.}$$

Dieser Wert wird aber auch aus der Troutonschen Formel erhalten. Der Faktor 1,4 wäre also aufzuspalten in den Diffusionsanteil 0,102 : 0,09 = 1,135 und in den Koagulationsanteil 1,232 (multiplikative Trennung).

Zusammenfassung

Bei den mechanischen Vorgängen des Streckspinnverfahrens können folgende Erscheinungen erklärt werden:

1. die Konzentration 0,102 gemessen und berechnet aus Diffusionsmessungen.
2. die Konstanz der Fadengeschwindigkeit und den Faktor 1,4 sowie seine Aufspaltung.
3. der Wert $\eta = 3 \cdot 10^5$ Poise am Trichterende (für 0,95 den), bestimmt aus der Troutonschen Gleichung, sowie nach der Formel von Guth und Mark.
4. daß im optimalen Zustand sich infolge Koagulation eine Oberflächenschicht ausgebildet hat.
5. ein Wert $\eta \sim 10^{10}$ Poise, der sich sofort nach Verlassen der Fasermasse aus dem Trichter einstellt.
6. den zeitlichen Verlauf der Koagulation[13]), dargestellt durch die η-t-Kurve.

Herrn V. Elsaesser danke ich, daß durch die briefliche Diskussion eine Übereinstimmung der Auffassungen erreicht werden konnte[14]).

[10]) vgl. E IV, 124.
[11]) vgl. E IV, 123.
[12]) Elsaesser, V., lt. Mitt. v. 28. 2. 51.
[13]) vgl. E II, Abb. 7.
[14]) Herr Prof. Müller hatte die Freundlichkeit, mir nach der Korrektur noch einen Brief des Herrn Bozza zur Verfügung zu stellen, in dem Herr B. nochmals seinen Standpunkt klarlegt. Die Unstimmigkeiten scheinen mir im wesentlichen in den verschiedenen Voraussetzungen begründet zu sein. B. möchte die Konzentration nur mit 2 Koeffizienten bestimmen; mir lag dagegen von vornherein daran, die Begriffe „wahre" und „scheinbare" Fadengeschwindigkeit, mit denen E. arbeitet, einzuführen, und das ist nur möglich, wenn wenigstens 1 neuer Koeffizient in die Rechnung eingeht. Daß bei der Kompliziertheit der Vorgänge nicht sofort eine vollständige Klärung erreicht werden kann, ist selbstverständlich; deswegen war die Kritik des Herrn B. sehr nützlich und hat wesentlich zur Herausarbeitung der Problemstellungen beigetragen.

Wissenschaftliche Kurzberichte

Aus dem Institut für angewandte Mineralogie der Technischen Hochschule Wien

Verfärbung von Aktivtonen bei Beladung mit organischen Dämpfen

Von H. Balduin und P. Wieden

(Eingegangen 11. Januar 1952)

Bei der Sorption von Xyloldampf nehmen bei 105° C vorentwässerte Bleicherden (säureaktivierte Aktivtone) nach einiger Zeit rote Farbtöne an. Geringe Mengen, in dünner Schicht der Dampfeinwirkung ausgesetzt, zeigen diese Erscheinung deutlich nach etwa zwei Wochen, größere Mengen (ca. 150 g in einer flachen Porzellanschale) sind nach rund fünf Wochen durchgehend verfärbt. Der Farbton schwankt von rosa bis rot und ist um so intensiver, je „aktiver" ein Produkt bezeichnet werden kann. Den Effekt zeigen verschiedene in der Raffinationstechnik verwendete handelsübliche Bleicherden wie Tonsil AC (Südchemie AG.), Bleicherde Moosbierbaum (Donauchemie), Nobel NZ, Bleicherde RS (Nobel AG., Preßburg), Rumsil extra und von uns mit HCl aktivierter Stögersbacher Bentonit.

Diese rosa bis rote Verfärbung wird außer bei Xyloldampf auch bei Toluol und in sehr geringem Ausmaß bei Tetralin beobachtet. Bei Benzol, Cyclohexan, Dekalin, Anilin, Methanol, Äthanol, Isoamylalkohol und Wasser konnte unter denselben Bedingungen keine Änderung der Farbe festgestellt werden. Die Verfärbung scheint also an das Vorhandensein von Seitenketten bei aromatischen Kohlenwasserstoffen gebunden zu sein.

Desorptionsversuche so verfärbter Produkte bei 105° C ergaben das Ausgangsgewicht vor der Beladung bei gleichzeitiger Vertiefung des Farbtones in tiefdunkelviolett bis grau. Dieses Grau ist von tieferer Färbung als jenes, das bisweilen bei langandauerndem Erhitzen von aktiven Erden auftritt und von diesem eindeutig zu unterscheiden. Es hat also den Anschein, daß eine gefärbte Verbindung in Spuren gebildet wurde.

Beim Aufschlämmen der verfärbten Substanzen in Wasser, Alkoholen, Äther, Petroläther, Benzol, Toluol und Xylol bleibt der Farbton bestehen und es erfolgt höchstens eine geringe Farbvertiefung. Nach Einwirken von Joddampf in der Kälte auf das rote xylolbeladene Produkt und anschließendem Entfernen des Jod durch Natriumthiosulfat tritt die Rotfärbung wieder auf. Kurzes Aufkochen einer solchen Xylolaufschlämmung läßt den Farbton unverändert. Kochen einer xylolbeladenen und noch nicht auf 105° C erhitzten Probe mit Wasser führt zu einer dunkleren Färbung, die etwa der des auf 105° C erhitzten xylolbeladenen Produktes entspricht. Auch dreiprozentiges Wasserstoffperoxyd in der Kälte verändert den Farbton nicht. In wässeriger Aufschlämmung erweist sich bei Einwirken von Alkalilauge, wässerigem Ammoniak und Mineralsäuren das mit Xylol beladene Produkt als reversibler Säure-Base-Indikator mit dem Farbumschlag gelb—rot. Auch das auf 105° C erhitzte Produkt zeigt, allerdings schwerer kenntlich, eine solche Indikatorwirkung.

Zur Deutung dieser Farbeffekte kann die schon seit langem bekannte Tatsache der oxydierenden Wirkung von Aktivtonen herangezogen werden[1]). Nach neueren Untersuchungen von E. A. Hauser[2]) ergibt sich, daß kolloide Siliziumverbindungen bei höheren Temperaturen positiven Ausfall der Probe auf atomaren Sauerstoff zeigen. C. E. Marshall jr.[3]) führt die Bildung von Farbstoffen an Tonen und Silikaten mit Aminen auf Oxydation zurück, wobei die Bildung des atomaren Sauerstoffes durch Koordinationswechsel des Siliziums in den SiO_2-Grenzflächen erklärt wird. H. Weil-Malherbe und J. Weis[4]) nehmen ebenfalls einen Oxydationsmechanismus als Ursache der Farbbildung mit aromatischen Aminen an und vermuten eine Abhängigkeit von den Metalljonen des Gitters. Die Intensität der Farbe nimmt mit vorangehender HCl-Behandlung eines Tones zu, nimmt ab oder hört auf durch NH_3-Vorbehandlung. Letzteres wurde auch von uns bei den mit Xylol behandelten Produkten festgestellt.

Es erscheint als sehr wahrscheinlich, daß die bis jetzt nur für die Farbstoffbildung von aromatischen Aminen an Aktivtonen entwickelten Ansichten auch auf den beschriebenen Effekt übertragen werden können. Auf Grund der besonderen Oberflächeneigenschaften einiger in den Aktivtonen enthaltenen Tonmineralien vom Typus des Montmorillonits, der HCl-Vorbehandlung und der Verwendung von aromatischen Kohlenwasserstoffen bestimmter Konstitution lassen sich Vorstellungen über das Zustandekommen dieser Verfärbungen gewinnen.

[1]) Kausch, O., Das Kieselsäuregel und die Bleicherden (Berlin 1927).

[2]) Hauser, E. A., Kolloid-Z. **119**, 53 (1950).

[3]) Marshall jr., C. E., Kolloid-Z. **119**, 53 (1950).

[4]) Weil-Malherbe, H. u. J. Weis, J. Chem. Soc. **70**, 2164 (1948).

Aus dem Physikalischen Institut der Philipps-Universität Marburg/L.

Untersuchungen an Eisenamalgam zur Frage: Korngröße und Ferromagnetismus[1])

A. Mayer und E. Vogt

(Eingegangen am 6. Februar 1952)

Die Eisenamalgame, kolloide Lösungen des Eisens in Quecksilber von mehr oder weniger sol- oder gelartiger Beschaffenheit, fallen durch eigenartige ferromagnetische Eigenschaften auf, insbesondere durch sehr hohe Koerzitivkraft (H_c)[2]). Sie beruht nach den Vorstellungen, die insbesondere von L. Néel[3]) ausgearbeitet wurden, auf dem hohen Dispersionsgrad des suspendierten Eisens. Unterschreitet nämlich die Korngröße eines ferromagnetischen Pulvers einen kritischen Wert, der für Fe bei etwa 300 Å liegt, so vermag sich keine Wand zwischen Weissschen Bezirken von entgegengesetzter Richtung der spontanen Magnetisierung mehr auszubilden; das Korn bildet einen einzigen Weissschen Bezirk, dessen Umpolung ungleich höhere Feldstärke erfordert als in dem Fall, wenn die Ummagnetisierung durch Wandverschiebung erfolgen kann. Néels Theorie läßt für solche Fe-Pulver Koerzitivkräfte bis zu etwa 1400 Oe erwarten. An einem aus dem Amalgam gewonnen Pulver, dessen H_c 650 Oe betrug, wurde von uns aus der Linienbreite von Röntgeninterferenzen ein Mittelwert des Korndurchmessers von 285 Å ermittelt.

An Amalgamen, die durch Umsetzung von Natriumamalgam mit wäßriger $FeSO_4$-Lösung hergestellt waren, zeigte sich nun, daß die hohe Koerzitivkraft erst im Verlaufe eines durch Temperaturerhöhung zu beschleunigenden Alterungsvorgangs entsteht, bei dem ein Maximum von 950 Oe erreicht wird; längeres Altern setzt die Koerzitivkraft wieder herab. Frisch hergestelltes Amalgam zeigt niedriges H_c (nur etwa 20 Oe). Die Sättigungsmagnetisierung dieses ungealterten Amalgams erwies sich gegenüber dem normalen Wert kompakten Eisens bei Raumtemperatur als fast auf die Hälfte erniedrigt; Abkühlen auf die Temperatur flüssiger Luft läßt das Sättigungsmoment annähernd zum normalen Wert ansteigen, und zwar ist diese Temperaturabhängigkeit rever-

[1]) Mitgeteilt im Marburger Physikalischen Kolloquium am 10. 12. 1951; ausführlich in Zeitschr. f. Naturforschung.

[2]) Vgl. F. Pawlek, Zs. f. Metallk. **41**, 451 (1950).

[3]) Néel, L., Comptes rendus **224**, 1488 und 1550 (1947); **228**, 664 (1949).

sibel. Offenbar ist die Curietemperatur so feinkörnigen Eisens bedeutend erniedrigt; schon bei Zimmertemperatur liegt ein Übergang von Ferro- zum Paramagnetismus vor. Dieses bemerkenswerte Verhalten deutet darauf hin, daß die Korngröße des frisch suspendierten Fe im Mittel nur etwa 30 Å beträgt, wie man aus einer zuerst von Elmore[4]) auf wäßrige Sole von Fe_3O_4 und $\gamma-Fe_2O_3$ angewandten Überlegung aus der Gestalt der Magnetisierungskurve des frischen Amalgams folgern kann. Es ergibt sich der gleiche Bereich der Teilchengröße, bei dem Haul und Schoon[5]) an Aerosolen von Fe_2O_3 und König[6]) an dünnen Aufdampfschichten von Fe ein Verschwinden des Ferromagnetismus beobachteten. Zur Ausbildung einer bei Raumtemperatur stabilen spontanen Magnetisierung ist bei Eisen und seinen ferromagnetischen Oxyden offenbar eine Mindestkorngröße erforderlich, die in der Größenordnung von 100 Elementarzellen liegt.

Das Kolloidverhalten scheint zunächst mit diesen Schlüssen schwer vereinbar. Das frische Amalgam hat eine gelartige breiige Konsistenz mit thixotropem Charakter. Bei der Alterung wird es fortschreitend dünnflüssiger. Aus der Aufsteiggeschwindigkeit des Eisens in dünnflüssigen Amalgamen haben Rabinowitsch und Zywotinski[7]) Teilchengrößen in der Größenordnung von 10^4 Å bestimmt. Damit steht in Einklang, daß durch ein Glasfilter (G 1) mit einer Porenweite von 1 μ praktisch eisenfreies Hg abgesaugt werden kann, sowohl aus dem gealterten Sol, wie aus dem frischen Amalgambrei. Dies läßt sich mit den aus dem magnetischen Verhalten erschlossenen Korngrößen nur vereinbaren, wenn man zwischen „Primär-" und „Sekundärteilchen" unterscheidet. Die Primärteilchen sind dann Kristallkörner, deren Kleinheit das magnetische Verhalten bestimmt. Sie lagern sich zu sekundären Aggregaten zusammen, die durch das Filter zurückgehalten werden. Im frischen Zustand bildet die Sekundärstruktur vermutlich ein gelartiges schwammiges Gerüst, das viel Hg einschließt. Mit zunehmender Alterung zerfällt anscheinend das Gerüst immer mehr in getrennte Einzelteilchen, so daß das Amalgam in zunehmendem Maße Sol-Charakter annimmt. Das Fortschreiten dieses Prozesses führt infolge des großen Dichteunterschiedes weiter zu einer makroskopischen Scheidung eines nur noch wenig Hg enthaltenden Eisenpulvers vom flüssigen Quecksilber. Durch Erwärmung läßt sich der Trennvorgang stark beschleunigen. So konnte von einem zunächst kalt abgesaugten Amalgam-Brei nach Erhitzen auf 250° C nochmals $^3/_4$ des Gewichts an reinem Hg abgesaugt werden und so die Eisenkonzentration von 1,5% auf 6% erhöht werden.

Die Alterung besteht demnach vermutlich in zwei wohl zu unterscheidenden Vorgängen: Eine Änderung der Sekundärstruktur führt zu einer dichteren Packung der Primärteilchen und damit zur fortschreitenden Trennung des Quecksilbers von Eisen; sie äußert sich im Kolloid-Verhalten. Die magnetische Alterung dagegen läßt sich auf eine echte Kornvergrößerung der kristallinen Primärteilchen zurückführen, die vermutlich auf einem Zusammenwachsen der kleinsten Kriställchen zu größeren Körnern beruht.

[4]) Elmore, W. C., Phys. Rev. **54**, 1092 (1938).
[5]) Haul, R. und Th. Schoon, Zs. f. Elektrochemie **45**, 663 (1939).
[6]) König, H., Naturwissensch. **33**, 71 (1946); Optik **3**, 201 (1948).
[7]) Rabinowitsch, M. und P. B. Zywotinski, Kolloid-Z. **52**, 58 (1930).

Über kosmologische Dispersoidik

Von R. Auerbach (Berlin NW 87) (Eingegangen am 30. Januar 1952)

Neben der Teilchengröße bzw. ihrem reziproken Wert, dem Dispersitätsgrad hat man in der Kolloidchemie eine weitere Variable — die spezifische Oberfläche eingeführt, d. i. die auf das Volumen V oder auf die Masse M des dispersen Systems bezogene Oberfläche O. Je nach den besonderen Bedingungen betrachtet man dabei entweder die gesamte „innere" oder nur die „äußere" Grenzfläche. Man kann unter zusätzlichen Annahmen auch zu dimensionslosen Ausdrücken für die absolute Körpergröße gelangen, worüber in einer späteren Arbeit berichtet wird. Für kosmologische Probleme muß man an Stelle der spezifischen Oberfläche O/V den äquivalenten Ausdruck Q/V einführen, wobei Q den Querschnitt des Weltalls darstellt, definiert durch seinen Flächeninhalt als unbegrenzte nichteuklidische Ebene.

Seit Hubble die Rotverschiebung der Spektrallinien bei extragalaktischen Nebeln als Expansion des Weltalls interpretierte, betrachten wir den „Radius der Welt" als zeitlich veränderlich. Er nimmt mit Lichtgeschwindigkeit proportional dem Alter der Welt zu. Dies hat besonders durch die Arbeiten von Jordan zu einer einheitlichen These über die Geschichte des Kosmos geführt.

Als unmittelbarste Konsequenz ergibt sich zunächst eine zeitliche Abnahme des spezifischen Querschnitts der Welt. Der Betrag Q/V in cm^2/cm^3 ist umgekehrt proportional ihrem jeweiligen Alter A in sek, wobei die Lichtgeschwindigkeit c in cm/sek als Proportionalitätsfaktor erscheint. Es ergibt sich daraus das bemerkenswerte dimensionslose Produkt $A \cdot c \cdot Q/V \sim 1$.

Noch interessanter verhält sich der auf die Masse bezogene Querschnitt Q/M in cm^2/g. Da einerseits — nach Jordan — die Masse der Welt mit dem Quadrat ihres Alters zunimmt, und andererseits wegen der linearen Zeitabhängigkeit ihres Radius R auch eine quadratische Abhängigkeit ihres Querschnittes resultiert, so muß das Verhältnis von Querschnitt zur Masse zeitlich konstant bleiben. Ohne Berücksichtigung der Besonderheiten die uns der Riemannsche Raum auferlegt, ergibt sich rein zahlenmäßig, daß dieses Verhältnis für die derzeitige Abmessung der Welt ($R \sim 10^{27}$ cm und $M \sim 10^{55}$ g) etwa von derselben Größenordnung ist wie für ein einzelnes Neutron, dessen Existenz gemäß Jordan die Entstehung der Welt eingeleitet hat.

Herrn Prof. Jordan habe ich für freundliche Ratschläge zu danken.

Literatur: P. Jordan, Die Herkunft der Sterne (Stuttgart 1947).

Berichtigung

Über den Einfluß der Oberflächenspannung auf die Ausbildung des Randwinkels

W. Neudert, H. Röpke und J. Reitstötter (Kolloid-Z. **125**, 35 (1952))

In den Abb. 8 und 9 muß es anstelle von Z = 100, 200, 300 usw. heißen Z = 1, 2, 3 usw.

Bücherbesprechungen

Autoren-Namen als chemische Begriffe. Von K. G. Wagner unter Mitarbeit von L. Reuschenbach, 264 S. mit mehreren Abb. (Weinheim/Bergstraße 1951, Verlag Chemie GmbH.). Preis geb. DM 14.80.

Im chemischen Schrifttum führen sich in steigendem Maße Begriffe ein, die an den Namen des Autors anknüpfen, der als erster eine Methode oder Theorie entwickelt hat, bzw. ein Reagenz oder Gerät eingeführt hat. Dem Lernenden oder dem auf ferner liegenden Gebieten Arbeitenden entstehen dadurch häufig Verständnisschwierigkeiten, da die Kenntnis des sachlichen Inhaltes dieser Begriffe vorausgesetzt wird. Zur schnellen Orientierung gibt das vorliegende Buch beste Gelegenheit und füllt damit eine häufig empfundene Lücke aus. Es beschränkt sich aber nicht nur auf eine kurze, schlagwortartige Erklärung, sondern gibt darüberhinaus, für den, der sich näher orientieren will, Literaturhinweise. Die Einteilung erfolgt in der Weise, daß im ersten Abschnitt Theorien, Gesetze, Regeln, Gleichungen, Konstanten usw. behandelt werden, im zweiten Methoden, Verfahren, Reaktionen, Proben usw., im dritten Chemikalien, Reagenzien usw., und im vierten Apparate, Geräte sowie Einrichtungen.

Da hierbei zum Teil Überschneidungen zwischen diesen Abschnitten unvermeidlich sind, würde der Referent bei einer Neuauflage ein Autorenregister begrüßen, das in manchen Fällen die Orientierung erleichtern würde. Einige Autorennamen wären schließlich richtigzustellen, z. B. Knoop, Rosenmund, Zincke, Henrich, Nietzki, Stevens, Schenck und Wheatstone.

H. Böhme (Marburg/Lahn)

Thermodynamics of Irreversible Processes. (Thermodynamik nicht umkehrbarer Vorgänge). Von S. R. de Groot-Utrecht, 242 Seiten mit 4 Abb., ausführlichem Literaturverz. und Register (Amsterdam 1951, North Holland Publishing Company). Preis geb. *f* 17.50.

Die relativ junge Wissenschaft, die man als „thermodynamisch-phänomenologische Theorie der irreversiblen Prozesse" zu bezeichnen pflegt, hat seit der Entdeckung des „Reziprozitätssatzes" durch Onsager (1931) eine rapide Weiterentwicklung erfahren. Die Monographie von De Groot ist — abgesehen von einer kleineren Schrift von Prigogine (1947) — die erste ausführliche und praktisch vollständige Darstellung des Gebietes. Die wichtigste Literatur ist offensichtlich bis zum Augenblick der Drucklegung gründlich studiert worden.

Der Autor, der selbst wichtige Beiträge zur Thermodynamik der irreversiblen Prozesse geliefert hat, legt die Grundbegriffe und speziellen Folgerungen der Theorie in flüssiger und klarer Form dar. Es ist — wie es der Natur der Sache entspricht — die Kenntnis der klassischen Gibbsschen Thermodynamik vorausgesetzt. Aber die Ableitungen der Gleichungen werden lückenlos und elegant durchgeführt, und zu gegebener Zeit werden gewisse Beziehungen der klassischen Thermodynamik in Erinnerung gebracht, so daß ein Leser, der die Fundamente der Gibbsschen Methodik kennt, ohne Nachschlagen oder Kopfzerbrechen allem folgen kann.

Papier und Druck sind ausgezeichnet. Die Zahl der Druckfehler oder Irrtümer ist gering.

Als einzige Kritik möchte der Referent die Ansicht äußern, daß die Gibbssche Fundamentalgleichung (11) auf S. 10 nicht ohne Kommentar eingeführt werden sollte, da sonst der Leser — der die spätere Entwicklung der Theorie nicht kennt — unwillkürlich Gl. (11) mit Gl. (8) auf S. 9 vergleicht und so zu einem Resultat gelangt, das nur für geschlossene Einphasensysteme (z. B. chemische Reaktionen in geschlossenen homogenen Systemen) richtig ist. Jeder Zweifel des unbefangenen Lesers könnte hier zerstreut werden, wenn darauf hingewiesen würde, daß Gl. (11) für jede einzelne Phase bzw. (bei kontinuierlichen Systemen) für jedes Volumenelement des Systems gilt, während Gl. (8) auf das gesamte System zu beziehen ist.

Im ganzen kann das Buch jedem interessierten Leser, der mit den Grundbegriffen der Wärmelehre vertraut ist, wärmstens empfohlen werden: die Lektüre ist ein Genuß.

R. Haase (Marburg)

Chemistry of Muscular Contraction (Chemie der Muskel-Kontraktion). Von A. Szent-Györgyi-Princeton, USA. 2. Auflage, 162 Seiten mit 55 Abb. (New York 1951, Academic Press Inc.). Preis: geb. $ 4.50.

Das vorliegende Buch enthält in seiner ersten Hälfte eine ganz ausgezeichnete, mit sehr guten elektronen-mikroskopischen Aufnahmen erläuterte und belegte Darstellung des Feinbaus der quergestreiften Muskeln, sowie eine Beschreibung der Gewinnung der aus dem Muskel extrahierbaren Eiweißstoffe, des Myosins und des Aktins. Eingehend besprochen werden die Zustandsformen, in welchen diese Proteine auftreten können, die enzymatische Wirksamkeit und das Verhalten jedes einzelnen dieser Stoffe und von Gemischen derselben gegen Ionenlösungen. Das Verhalten dieser Stoffe, an deren Darstellung und Untersuchung Szent-Györgyi und seine Mitarbeiter entscheidenden Anteil gehabt haben, wird in dem vorliegenden Buch praktisch genommen mit der Chemie der Muskelkontraktion überhaupt gleichgesetzt. Es wird also, was zur Präzisierung des Inhalts der vorliegenden Darstellung erwähnt sei, die Verbrennung der Glukose, welche letzten Endes die Energie für die Muskelkontraktion liefert, nicht mitbehandelt.

Erhebliches Unbehagen bewirkt in der zweiten Hälfte des Buches die unkritische Art, in welcher thermodynamische Beziehungen, welche für re-

versible Vorgänge gelten, aufs Geratewohl auf Vorgänge, deren Reversibilität unwahrscheinlich ist, angewendet werden.

Es bietet also der erste Teil des Buches eine aus berufener Hand stammende Beschreibung der mannigfaltigen und grundlegenden Eigenschaften der für die Muskelkontraktion wesentlichen Proteine, eine Darstellung, deren genaues Studium jedermann sehr empfohlen werden kann, während für den zweiten, mehr theoretischen Teil des Buches einige Vorsicht empfohlen werden muß.

W. Kuhn (Basel)

Über neutrale und saure Salze niedrigmolekularer Kieselsäuren und ihre Kondensationsprodukte. Von E. Thilo, H. Funk und E. M. Wichmann-Berlin Abhandlungen der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Klasse f. Mathematik und allg. Naturwiss. 1950, Nr. 4. 60 S. mit 6 Abb. und 20 Tabellen. (Berlin, Akademie-Verlag). Preis DM 7,20.

Verf. versuchen, mit präparativ-chemischen Methoden und durch systematische Auf- und Abbauversuche die Konstitution gewisser Ca- und CaNa-Hydrosilikate zu beweisen und damit eine Strukturchemie der einfacheren Silikate zu begründen und mit den Ergebnissen der Röntgenographie in Einklang zu bringen. Insbesondere erstrecken sich die Versuche auf die Substitutionsfähigkeit saurer Hydroxylgruppen dieser Silikate, die als saure Salze erkannt werden, und auf die Kondensierbarkeit zu Polysilikaten, wobei Analogien zu Phosphaten und Polyphosphaten aufgezeigt werden. Ausgehend von $CaNa_2[SiO_4]$, werden durch geeignet geleitete Hydrolysen die Hydrosilikate $CaNa[HOSiO_3]$ (I) und $Ca[(HO)_2SiO_2]$ und durch Abbau von (I) $Ca_2Na_2[Si_2O_7]$ gewonnen. Für eine Anzahl natürlicher und synthetischer Ca-Hydrosilikate werden entsprechende Strukturvorschläge gemacht.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Die physikalischen und chemischen Grundlagen der Keramik. Von H. Salmang-Maastricht, 2. Auflage. 312 Seiten, 114 Abbildungen, 1 Tafel. (Berlin 1951, Springer-Verlag). Preis geb. DM 27.—.

Die Keramik steht in so vielfältiger Beziehung zur Wissenschaft von den Kolloiden, daß ein Hinweis auf dieses Buch in der Kolloid-Zeitschrift berechtigt ist, um so mehr als H. Salmang als erfahrener Kenner dieses Gebietes in seiner ganzen Ausdehnung bekannt ist. Die vorliegende 2. Auflage versucht, durch Überarbeitung und Ergänzung der schnellen Entwicklung der Forschung in den letzten Jahrzehnten gerecht zu werden. Das Buch beginnt mit dem Kapitel „Chemie und Physik der Tone", das etwa die Hälfte des Buches einnimmt. Die folgenden Kapitel behandeln: „Kieselsäure", „Feldspat", „Glasuren" und die keramischen Erzeugnisse „Ziegel", „feuerfeste Stoffe", „Steingut", „Steinzeug", „Porzellan" und „elektrische Isolierstoffe".

Die Fülle der wissenschaftlichen Literatur, die der Verfasser verarbeiten mußte, führte freilich dazu, daß der Text manche kleinen Irrtümer enthält. So wird der Leser den rechten Nutzen aus dem Buch erst dann gewinnen, wenn er die reichlich zitierte Originalliteratur zum Studium heranzieht. Manchmal wünschte man eine besser gelungene Darstellung der modernen Methoden und Ergebnisse, doch findet der Leser dafür viel wertvolles Gut aus älteren Arbeiten. Einen grundsätzlichen Mangel, der Werken dieser Art anhaftet, konnte selbst ein Forscher von der Erfahrung des Verfassers nicht beheben: Der kritische Leser wird auch bei der Lektüre dieses Buches den Eindruck gewinnen, daß die Keramik immer noch eine überwiegend empirische Wissenschaft ist. Die Forschung ist noch nicht soweit, daß es schon möglich wäre, das durch die Erfahrung der keramischen Industrie gewonnene Wissen in klarer und widerspruchfreier Weise aus den physikalischen und chemischen Grundlagen zu erklären.

U. Hofmann (Darmstadt)

Färberei- und textilchemische Untersuchungen. Von P. Heermann, 8. Aufl. von A. Agster-Reutlingen-Stuttgart. VI, 438 Seiten mit zahlreichen Tabellen und 33 Längs- und Querschnitts-Mikrobildern von Fasern, sowie 22 Abb. (Berlin 1951, Springer-Verlag) Preis geb. DM 34.50.

Die in der Chemischen Textilveredlungs-Industrie arbeitenden Chemiker werden das Wiedererscheinen nach 10 Jahren des oft unentbehrlichen „Heermann" mit Befriedigung begrüßen. Der stürmischen Entwicklung dieses Industriezweiges, dem Auftreten der synthetischen und anderer neuer Fasern, Farbstoffe und Textilhilfsmittel hat der Bearbeiter der neuen Aufl. bestens Rechnung getragen. So wurden neue bewährte Prüfmethoden mitgeteilt, veraltete ausgeschieden und Unterschiede bestimmter Verfahren hervorgehoben und wo nötig, theoretische Erklärungen gegeben. Vollkommen erneuert ist der Allg. Teil, wobei einige Abschnitte erweitert und die aräometrischen und kolorimetrischen Messungen aufgenommen wurden. Ihrer Bedeutung entsprechend sind die synthet. Hilfsmittel hervorgehoben. Die Abschnitte Enzyme und Fermente und die Untersuchung der Fasern und Faserschädigungen sind zeitgemäß erweitert. Einige in diesem Fachgebiet immer wieder auftretende Unbeholfenheiten der Sprache, wie „konleurte Seide", „Krumpfechtheit" „Chemiefasern", „vollsynthetisch" u. a. können leider erst in der nächsten Aufl. ausgemerzt werden, hoffentlich dann auch das „Merzerisieren", das bekanntlich von J. Mercer entdeckt wurde, und der nicht immer einwandfreie Stil der Vorschriften.

K. Brass (Prag, z. Zt. Lindau)

A. S. T. M. Standards on Electrical Insulating Materials (Normen elektrischer Isolierstoffe der Amerikanischen Gesellschaft für Materialprüfung). 657 Seiten mit zahlreichen Abbildungen. (Philadelphia 1950, American Society for Testing Materials). Preis $ 4.85.

Von der amerikanischen Gesellschaft für Materialprüfung sind in einem fünfbändigen Standardwerk Gütevorschriften und Prüfmethoden für alle Werkstoffe herausgegeben worden, die in der industriellen Fertigung von Bedeutung sind. Die einzelnen Bände sind nach Werkstoffen geordnet. Aus diesem umfangreichen Werk sind für den speziellen Gebrauch in den Prüflaboratorien der Elektroindustrie und verwandter Industriezweige die einschlägigen Normen zusammengefaßt und als selbständiger Band unter dem oben angegebenen Titel herausgegeben worden. Entsprechende Sammlungen sind auch für Kunststoffe, Gummi, Textilien usw. erschienen und hier schon gewürdigt worden.

Die Prüfverfahren sind in langen Beratungen in den verschiedenen Komitees und nach gemeinschaftlichen Prüfungen der beteiligten Laboratorien

entstanden. Sie können als die bestgesicherten Verfahren angesehen werden, die nach dem heutigen Stand der Technik zur Verfügung stehen. Folgende Isolierstoffe werden behandelt: Schellack, Isolierlacke, Schichtstoffe, Preß-Stoffe, Isolieröle, anorganische Isolierstoffe wie Glas, Keramik, Glimmerprodukte; Vergußmassen, Isolierpapier und -gewebe, Kunststoffe, soweit sie als Isolierstoffe gebraucht werden, und Isoliergummi. Außerdem werden einige reine Prüfverfahren angegeben, wie z. B. sechs verschiedene Normblätter zur Bestimmung der dielektrischen Eigenschaften. — Als Beispiel dafür, wie umfassend und mit welcher Gründlichkeit die amerikanischen Normen ausgearbeitet worden sind, sei das Blatt besprochen, das Empfehlungen für die Einstellung einer bestimmten relativen Feuchtigkeit bringt. Für die Untersuchung der Isolierstoffe in der feuchten Kammer bei einer bestimmten Luftfeuchtigkeit werden wässerige Lösungen empfohlen, mit denen man bestimmte Feuchtigkeitsgehalte einstellen kann. Hierfür werden drei verschiedene Methoden angegeben: a) wässerige Glycerinlösungen verschiedener Konzentration, b) verdünnte Schwefelsäure verschiedener Konzentration, c) gesättigte Salzlösungen. In Tabellen wird die Abhängigkeit der relativen Feuchtigkeit von verschiedenen Temperaturen (25, 50 und 70° C) aufgeführt.

Einzelne Normblätter sind durch wertvolle Erläuterungen und Hinweise ergänzt. In den Erläuterungen wird auf Fehlermöglichkeiten und Klippen bei der praktischen Arbeit hingewiesen und angegeben, mit welchem Genauigkeitsgrad gerechnet werden kann. — Ein großer Teil der Normblätter liegt als Vornorm (Tentative specification, tentative method) vor. Alle Normblätter sind fortlaufend ergänzt und auf den heutigen Stand der Technik gebracht worden. Das Buch kann allen Laboratorien der Elektroindustrie empfohlen werden, die nicht im Besitz der Gesamtausgabe der A. S. T. M. sind, oder die das umfangreiche Sammelwerk durch einen handlichen Band ergänzen wollen.

H. Heering (Berlin/Spandau)

Stärke, Stärkesirup und Stärkezucker. Von W. Aehnelt-Frankfurt/M. (Technische Fortschrittsberichte, Technologie in Einzeldarstellungen, Bd. 53). 306 Seiten mit 66 Abb. (Dresden und Leipzig 1951, Theodor Steinkopff). Preis brosch. DM 15,—, geb. DM 17,—.

Verf. hat sich der verdienstvollen Arbeit unterzogen, die gesamte Literatur aus den Gebieten der Stärke, des Stärkesirups und des Stärkezuckers zusammenzustellen, wobei Verfahrenstechnik und Patentliteratur einen großen Raum einnehmen. Doch auch die rein wissenschaftlichen Fortschritte, besonders die Untersuchungsverfahren, die ja für die Betriebskontrollen unentbehrlich sind, kommen durchaus nicht zu kurz. Wertvoll ist, daß Verf. nicht nur eine Aneinanderreihung der Forschungsergebnisse bringt, sondern auch die einzelnen Arbeiten kritisch beurteilt und eigene Untersuchungsergebnisse verwertet. — Das Buch ist in 11 Hauptabschnitte mit 49 Unterabschnitten außer der Einleitung eingeteilt. Die Gewinnung der Stärke aus den einzelnen natürlichen Stärkelieferanten wird durch Abbildungen von Fließschemata deutlich gemacht. Bei den umfangreichen Literaturangaben über die Gewinnung von Stärke aus Kartoffeln wird die Erwähnung der Bücher von K. Rathsack (1935) und F. Lauersen (1944) vermißt. — Im Abschnitt über den Aufbau und die Bewertung der Stärke wird über alle modernen Verfahren berichtet. Unterstützt werden die Ausführungen durch gute, den Originalarbeiten entnommene Abbildungen. Auf die verschiedenen kolloiden Eigenschaften der Stärke je nach Herkunft wird in Bezug auf die Backfähigkeit hingewiesen. — Zur Rohfaserbestimmung wird irrtümlich die Methode von Weender empfohlen, die aber von Henneberg und Stohmann stammt. — Die Begleitstoffe der Stärke und deren Verwendung sind in der Zusammenstellung ebenfalls berücksichtigt. Erwähnt sei, daß Penicillin durch Züchtung auf Maisgluten neben anderen Nährstoffen gewonnen werden kann. — Der Abbau der Stärke und die dazu benutzten Verfahren werden wissenschaftlich und technisch eingehend dargestellt. Es werden in der Praxis chemische und enzymatische Verfahren benutzt. Über die Verwertung der Produkte zur menschlichen Ernährung, zur Fertigung besonderer Nahrungsmittel, für Papier-, Textil-, Gummi- und Klebstoffindustrie wird berichtet. — Beim Vergleich der einzelnen Zuckerarten sollte statt „Süßkraft" besser „Süßungsgrad" gesagt werden. — Ebenso wie in den vorhergehenden Abschnitten ist auch in denen über die Herstellung von Stärkesirup und Stärkezucker die ausländische Literatur eingehend berücksichtigt. Zur Beseitigung der kolloiden Begleitstoffe werden u. a. Aktivkohlen und Collactivit, das durch Einwirkung von Schwefel- oder Phosphorsäure auf Sägemehl gewonnen werden kann, empfohlen. Auch Ionenaustauscher dienen Reinigungszwecken. — Zur Berechnung der Trockensubstanz von Dextroselösungen werden die verschiedensten Tabellen angegeben. — Ein Literaturverzeichnis mit 808 Angaben, ein Autoren- und Sachverzeichnis beschließen die ausführliche Zusammenstellung der Stärkeliteratur, wofür jeder an dem Gebiet interessierte Leser dem Verf. Dank zollen wird. Dem Buch ist weite Verbreitung zu wünschen, die nicht zuletzt noch durch die bekannt gute Ausstattung seitens des Verlages gefördert wird.

B. Roßmann (Wiesbaden)

Die Gewinnung von Fetten und Ölen. Von R. Lüde (Technische Fortschrittsberichte, Bd. 47), 2. Auflage, 236 Seiten mit 86 Abbildungen. (Dresden und Leipzig 1948, Verlag Theodor Steinkopff). Preis geb. DM 15,—, kart. DM 14,—.

Verfasser bringt im wesentlichen eine Verarbeitung pflanzlicher Fette und Öle, wobei er eine Unterteilung für den Ernährungsfaktor und für technische Zwecke besonders herausstellt. Die ersten Kapitel sind der Aufarbeitung und technischen Vorbereitung des Saatgutes sowie dem eigentlichen Preßvorgang gewidmet, ihnen schließen sich die über die verschiedenen Extraktionsmethoden an. Die Frage Pressung oder Extraktion wird mit der Arbeitsmethode des sogenannten kombinierten Verfahrens d. h. einer Vorpressung der Saaten und anschließender Extraktion der Schneckenpressenrückstände bis auf einen Ölgehalt von weniger als 0,5% beantwortet. Dies gilt nur für die Gewinnung von Ölen und Fetten zur Herstellung von Speiseölen bzw. für technische Zwecke. Dadurch erhöhte Wirtschaftlichkeit: Einsparung von Energie, Arbeitskräften etc. bzw. verlustlose Verarbeitung der technischen Öle.

Ein besonderes Kapitel ist ausgewählten Beispielen aus der Saatenverarbeitung (Lein, Soja, Raps, Oliven) gewidmet.

Für den Praktiker von Interesse sind die wichtigen Untersuchungsmethoden der Rohstoffe, der

Zwischenerzeugnisse und Fertigerzeugnisse, die sich an die Qualität wie an die Quantität des Produkts wenden. Eine etwas ausführlichere Behandlung erfahren die tierischen Fette und Öle: Schweinefett, Fischöle, Fischleberöle, Walöl. Die im Folgenden beschriebene Tierkörperverwertung, sowie die Rückgewinnung der Spülwasserfette dienen dem technischen Sektor. Der Schluß hat das industriell wichtige Problem der Werkstoffe und des Korrosionsschutzes zum Gegenstand, und zwar werden insbesondere die bedeutsamen Fragen der Legierung, der Verminderung oder Beseitigung des angreifenden Bestandteiles in dem einwirkenden Mittel und der Überzüge behandelt.

R. Kleinsteuber (Heilbronn)

Austausch-Adsorbentien in der Lebensmittelindustrie. Von R. Grießbach-Wolfen. 100 Seiten mit 1 Tafel. (Leipzig 1949. Johann Ambrosius Barth-Verlag). Preis: DM 3.60.

Zur Einführung wird Art und Wirkungsweise der Adsorbentien besprochen, die Befähigung der vorzugsweise unpolaren Adsorbentien zur Allgemeinadsorption, die der polaren zur Austauschadsorption erläutert.

Die einzelnen Typen der Adsorbentien wie der Silikataustauscher und verwandter, der aktiven Kohlen und „sauren Kohlen", sowie der Harzaustauscher in ihrer Anwendung bei der Rübenzuckerverarbeitung werden aufgezeigt. Unter Verwendung von Kationen und Anionen austauschender Adsorbentien lassen sich durch eine einfache Doppelfiltration Salze aus Zuckerlösungen entfernen. Hierbei liegt der wesentliche Fortschritt darin, daß unter Wegfall des adäquaten Melasseanteils unmittelbar Weißzucker gefertigt werden kann. Unter den Nebenprodukten der für die Entwicklung der Anwendung der Adsorbentien so beachtenswerten Zuckerfabrikation seien u. a. Betain und Aminosäuren genannt.

Die Verwendung der Austauschadsorbentien für die Aufbereitung von Pflanzenextraktionen bringt manchen interessanten Hinweis, insbesondere sei hier die Entsalzung genannt. Ferner werden mit ihrer Hilfe Alkaloide gewonnen und gereinigt. Ein besonderes Kapitel ist der Anreicherung und Reindarstellung von Vitaminen gewidmet. Die Anwendung bei der Pektingewinnung, zur Gewinnung von Fruchtsäuren, zur Reinigung von Fruchtsäften verdient in diesem Zusammenhang Erwähnung. Die Chemie der Eiweißkörper und ihrer Bausteine hat durch die Harzaustauscher besonders auf dem Gebiet der Chromatographie eine wertvolle Ergänzung erfahren. Beachtenswerte Hinweise auf Arbeiten über Eiweißkörper mit Austauschadsorbentien liegen vor. — Genannt seien ferner die Austauschadsorbentien für die Reinigung von Fetten und Ölen und die Bedeutung des durch sie gewonnenen Weichwassers für den Haushalt. — Abschließend noch einige Hinweise für die Getränkeindustrie: Wasserenthärtung für die Likörherstellung, Austauschadsorbentien für die Schönung von Weinen, Entsäuerung von Weinen oder Fruchtsäften, teilweise Entfernung von Kalzium (und Phosphat) aus der Kuhmilch im Ionenaustausch gegen Natrium bzw. Kalium zur Angleichung an die Muttermilch. Außerdem werden die Austauscher mit Erfolg für natürliche Mineralwasser und Brauwasser verwendet. Den Schluß bilden Vorschläge für trinkbares Wasser aus Seewasser.

R. Kleinsteuber (Heilbronn)

Referate

I. Geschichtliches und Biographisches

Nachruf auf Professor Dr. Hans Wislicenus. (Das Papier **5**, 353, 1951) (½ S.).

Mit der Nachricht, daß Dr. Hans Wislicenus, emeritierter Professor der Chemie an der Forstlichen Hochschule Tharandt und an der Universität Leipzig, in Herrsching am Ammersee gestorben sei (* 18. II. 1867 in Zürich, † 9. 7. 1951), wird eine Würdigung des insbesondere um die Kolloidforschung verdienten Gelehrten im Anschluß an einen kurzen Lebenslauf verbunden .

Es darf hier an die grundlegende Würdigung seines Schaffens aus der Feder von Wienhaus und Wo. Ostwald anläßlich seines 70. Geburtstages erinnert werden, die in Kolloid-Z. **78**, 257 (1937) nebst einem Bildnis des Jubilars enthalten ist. In der Kolloid-Zeitschrift veröffentlichte der Verstorbene insbesondere Beiträge aus dem Gebiete der Zelluloseforschung [**2**, 17 (1910); **27**, 209 (1920); **36**, 169 (1924); **64**, 96 (1933)] sowie über die Oberflächenwirkungen von Fasertonerde **2** [Supplement 8, (1907) **2**, Supplement 9, (1908)]; und zuletzt noch **100**, 66, (1942).

Seiner besonderen Verbundenheit mit der Kolloidchemie hat er als Mitbegründer der Kolloid-Gesellschaft im Jahre 1922 Ausdruck gegeben.

L. Hock (Marburg/L.)

II. Chemie und Mineralogie

a) Physikalische Chemie

Michaelis, L., **Reversible Polymerisation und Molekularaggregation.** (J. Phys. and Coll. Chem. **54**, 1, 1950). (17 S.).

Für bestimmte organische Farbstoffe, die in genau festgelegten Konzentrationen in Wasser gelöst sind, muß die Abweichung vom Beerschen Gesetz reversiblen, von der Temperatur abhängigen Dimerisationen und Polymerisationen zugeschrieben werden. Das lange Wellenlänge-Absorption-α-Band entspricht einem elektrischen Oszillator längs der längsten Molekularachse monomerer Kationen. Das kürzere Wellenlängen-β-Band muß als von Dimeren stammend angenommen werden und entspricht einem Oszillator längs der kürzeren Achse im Molekül. Die α-Spitze eines nicht polymerisierbaren Farbstoffes ist gewöhnlich leicht zu längeren Wellenlängen hin verschoben, wenn dieser auf Nukleinsäure adsorbiert ist; bei einem Farbstoff, z. B. Methylen- oder Toluidin-Blau, Thionin, Pinacyanol), der in wäßriger Lösung polymerisiert ist (starkes β, geschwächtes α), kann eine Erhöhung der Nukleinsäurekonzentration zunächst α stärker herunterdrücken als β; später jedoch verringert sich β und verstärkt sich α; der Farbstoff erscheint in monomere Kationen depoly-

merisiert, die von den zahlreichen, negativen Phosphatseitenketten der Nukleinsäure gebunden erscheinen. Agar scheint den Farbstoff zu polymerisieren; hier wird sowohl α wie auch β zum Verschwinden gebracht, dafür erscheint ein neues diffuses μ-Band bei noch kürzerer Wellenlänge. Der Spektraleffekt von Reinigungsmitteln und Zelluloseestern liegt in der Mitte zwischen dem der Nukleinsäure und von Agar. — Es werden die Verhältnisse diskutiert, wie sie für die Gleichgewichte zwischen den quinonoiden und benzoiden Strukturen, den Semiquinon-Radikalen und den dimerisierten, dem Quinhydron ähnlichen Verbindungen bestehen.

W. Wittelsbach (Karlsruhe)

Lowen, W. K., R. W. Stoenner, W. J. Argersinger, jr. A. W. Davidson und D. N. Hume-Lawrence, Kansas, **Studien über das Kationenaustausch-Gleichgewicht an Kunstharzen.** (J. amer. chem. Soc. **73**, 2666, 1951) (8 S.).

An Austauschsystemen von Dowex 50 mit Lösungen von Na^+-, H^+-, NH_4^+-, Ag^+-, Tl^+-, Ni^{++}- und Ca^{++}-Ionen gleicher Ionenaktivität wird gezeigt, daß bezüglich der Abnahme der Konzentration des einen Ions in der Lösung und der Zunahme der Konzentration des anderen keine Austauschäquivalenz im gewöhnlichen Sinne herrscht, sondern daß infolge der Adsorption von Wasser durch den Harzaustauscher, in manchen Fällen, aber auch durch Ionenadsorption, Störungen auftreten, die sich in einem von der Gleichgewichtszusammensetzung des Harzes abhängigen Gang der Gleichgewichtskonstante K_α äußern. So nimmt z. B. im System NH_4^+-Harz/H^+-Lösung K_α mit abnehmender Ionenaktivität der einwirkenden Lösung ab, was allerdings im Gegensatz zu Beobachtungen anderer Autoren steht. Die Hysterese beim Umtausch im entgegengesetzten Sinne ist sehr gering, der Einfluß der Anionen zu vernachlässigen. Verff. schließen aus ihren Ergebnissen, daß die allgemeine Annahme, daß sich die Harzphase wie eine ideale feste Lösung verhalte, nicht zutrifft.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Addink, N. W. H.-Eindhoven, **Der Fehlordnungsgrad von Kristallen.** (Rec. Trav. Chim. Pays Bas **70**, 202, 1951). (6½ S.).

Verschiedene Substanzen werden nach den Werten der Avogadroschen Zahl geordnet, die als Kriterium für den Fehlordnungsgrad des Kristallgitters benutzt wird. Metalle mit ihrer Mosaikstruktur zeigen einen relativ hohen Wert von N, der einer verhältnismäßig großen Unvollkommenheit des Gitters entspricht. Die geringsten Werte werden für Diamant, Quarz, Kalkspat und Kaliumchlorid gefunden, das aus einer Lösung gewonnen ist. Aus der Schmelze hergestellte Kristalle von KCl zeigen größere Fehlordnung. Aus Adsorptionsmessungen mit Wasserdampf ergibt sich für die Dicke der Mosaikblöcke in Übereinstimmung mit andersartigen Untersuchungen etwa $6 \cdot 10^{-4}$ cm, wenn eine monomolekulare Wasserhaut auf der inneren Oberfläche vorausgesetzt wird.

G. Haase (Frankfurt/Main)

Rathenau, G. W. und G. Baas-Eindhoven, **Untersuchungen über das Kornwachstum in Texturen mittels der Elektronen-Emissionsmikroskopie.** (Physica **17**, 117, 1951). (12 S.).

Kornwachstum und Sekundärrekristallisation werden an gewalzten flächenzentrierten Eisen-Nickel-Legierungen untersucht. Die Oberflächenenergie von Sekundärkristallen, die absorbiert werden sollen, gegen kubische Kristalle, ist etwa zweimal so groß wie von kubischen Kristallen gegenüber gleichartigen. In einer ausgesprochenen Textur sind im wesentlichen an der Bewegung Korngrenzflächen hoher Energie beteiligt, es kann aber nicht vorhergesagt werden, ob Kristalle mit hoher Oberflächenenergie verschwinden wie beim allgemeinen Kornwachstum oder Wachsen wie bei der Kornvergröberung. Viele Fragen lassen sich bei dem gegenwärtigen Stand der Forschung noch nicht beantworten.

G. Haase (Frankfurt/Main)

Collins, F. C., **Diffusion bei chemischen Reaktionen und beim Wachstum kolloider Teilchen.** (J. Coll. Sci. **5**, 499, 1950). (6 S.).

In Erweiterung einer früheren Arbeit von Collins und Kimball (ibid. **4**, 425, 1949), ref. Kolloid-Z. **119**, 173, (1950), wird die Wirkung von Teilchen untersucht, die zur Reaktionsoberfläche diffundieren mit einer Reaktionswahrscheinlichkeit $\alpha < 1$. Im eindimensionalen Fall wird bei genügend langer Zeitdauer der Diffusionsstrom unabhängig von α. Im dreidimensionalen Fall ergibt sich ein von α unabhängiger Wert für den Diffusionsstrom, wenn der „Reaktionsradius" genügend groß ist. — Das beim Wachstum kolloider Teilchen auftretende Problem der Wanderung der Grenzfläche haben kürzlich, allerdings mit anderen Randbedingungen, auch F. C. Frank, Proc. Roy. Soc. London **A 201**, 586 (1950) sowie V. K. La Mer und H. Reiss, J. Chem. Phys. **18**, 1 (1950) und **19**, 482 (1951) behandelt.

E. Krücke (Marburg/L.)

Schick, A. F. und S. J. Singer, **Über die Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von Makromolekeln in Lösung.** (J. Phys. Coll. Chem. **54**, 1028, 1950). (17 S.).

Die Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von Hochpolymeren in Lösung ist durch das Zusammenwirken eines die Abweichung vom idealen Verhalten berücksichtigenden thermodynamischen Faktors und eines der Konzentrationsabhängigkeit des Reibungskoeffizienten Rechnung tragenden hydrodynamischen Faktors bedingt. Setzt man die Reibungskoeffizienten bei Sedimentation und Diffusion einander gleich (vgl. folgendes Referat), so resultiert für den Diffusionskoeffizienten in 1. Näherung: $D_c = \{RT[1 + (2\,BM/RT)c]\} : f_0(1 + k_s c) \simeq D_0(1 + k_D c)$; $k_D + k_s \simeq 2\,BM/RT$. D_0, f_0 Diffusions- bzw. Reibungskoeffizient bei unendlicher Verdünnung, B Koeffizient des quadratischen Terms in der Reihenentwicklung für den osmotischen Druck, M Molgewicht, k_s und k_D empirische Konstanten aus Sedimentations- bzw. Diffusionsversuchen.

S. J. Singer (J. Chem. Phys. **15**, 341, 1947) hatte sich dieses Ansatzes schon früher bei Untersuchungen an Fraktionen von Zellulose-Azetat in Azeton bedient, vgl. auch L. Küchler, Z. Elektrochem. angew. phys. Chem. **53**, 219 (1949). Die Verff. prüfen die obige Beziehung an einer Reihe von Polystyrolfraktionen im wesentlichen mit Butylalkohol und Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel, indem sie die sich aus Diffusionsmessungen (mittels der Skalenmethode) ergebende lineare Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten mit der aus Sedimentations- und osmotischen Messungen berechneten Konzentrationsabhängigkeit vergleichen. Im allgemeinen

zeigt sich gute Übereinstimmung. Je nach dem relativen Beitrag des hydrodynamischen bzw. thermodynamischen Faktors können sowohl positive wie negative Werte für k_D auftreten. Bei Übergang von „schlechten" zu „guten" Lösungsmitteln nehmen B und k_s zu, B ändert sich aber rascher als k_s. Der Zusammenhang zwischen D_0 und M läßt sich durch $D_0 = \text{const.}\ M^{-\alpha}$ darstellen mit $\alpha = 0{,}53$ bzw. 0,59. Nach den Theorien von J. G. Kirkwood und J. Riseman J. Chem. Phys. **16**, 565 (1948), P. Debye und A. M. Bueche J. Chem. Phys. **16**, 573 (1948) sowie W. Kuhn und H. Kuhn Helv. Chim. Acta **16**, 838 (1948) sind α-Werte zwischen 0,5 und 1 möglich.

E. Krücke (Marburg/L.)

Newman, S. und F. Eirich, **Teilchenform und Konzentrationsabhängigkeit von Sedimentation und Diffusion.** (J. Coll. Sci. **5**, 541, 1950). (9 S.).

Die Beschreibung der Bewegung eines Teilchens in einer Ultrazentrifuge mit Hilfe der Langevin-Gleichung (vgl. S. Chandrasekhar, Rev. Mod. Phys. **15**, 1, 1943) ergibt, daß die Konzentrationsabhängigkeit der Sedimentation allein durch die Konzentrationsabhängigkeit des Reibungskoeffizienten bedingt ist, und daß dieser bei Sedimentation und Diffusion den gleichen Wert besitzt. Beschränkt man sich bei der Reihenentwicklung für den Reibungskoeffizienten auf die beiden ersten Terme, so ergibt sich für die Sedimentationskonstante $s = s_0/(1 + k_s \cdot c)$. k_s wurde durch Sedimentationsuntersuchungen an 4 Polystyrolfraktionen in Chloroform, Toluol und Methyläthylketon im Konzentrationsbereich 0,01 bis 1% bestimmt. Bei Chloroform treten schon ab 0,5% Abweichungen von der als linear angenommenen Konzentrationsabhängigkeit des Reibungskoeffizienten auf. Bei allen 3 Lösungsmitteln ist k_s in dem untersuchten Konzentrationsintervall der Wurzel aus dem Molekulargewicht proportional. Einen linearen, vom Lösungsmittel nahezu unabhängigen Zusammenhang erhält man bei Auftragung von k_s gegen die Wurzel aus dem mittleren Quadrat des Abstands der Kettenenden ($R^{2\,1/2}$). Letztere Größe hängt nach Kirkwood und Riseman (J. Chem. Phys. **16**, 565, 1948) mit dem Polymerisationsgrad $n = M/M_0$ auf Grund der Beziehung $(R^2)^{1/2} = b \cdot n^{1/2}$ (b effektive Bindungslänge) zusammen und war von den Verfassern schon früher (Rec. trav. chim. **68**, 931, 1949) bestimmt worden. — Die gefundene Proportionalität zwischen k_s und der Grenzviskosität der Lösung $[\eta]$ wird diskutiert. Eine Identifizierung beider Größen, wie sie von M. A. Lauffer (J. Amer. Chem. Soc. **66**, 1195, 1944) vorgenommen wurde, ist aus hydrodynamischen Gründen abzulehnen (vgl. H. K. Schachman und W. J. Kauzmann, J. Phys. Coll. Chem. **53**, 150, 1949). — Bei der abschließenden Diskussion der Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten wird der Molekulargewichtsbereich für Polystyrol in Methyläthylketon vorausgesagt, in dem k_D das Vorzeichen wechselt (vgl. voriges Referat).

E. Krücke (Marburg/L.)

Wilson, J. E. The Firestone Tire and Rubber Co., **Quantenergebnisse in Zersetzungsprodukten aus einem Vinyliden/Vinylchlorid-Mischpolymerisat.** (J. Amer. Chem. Soc. **72**, 2905, 1950) (4 S.).

Filme aus Vinylidenchlorid (90)/Vinylchlorid (10)-Mischpolymerisaten wurden in einer besonderen Quarzglaszelle durch Bestrahlung mit im wesentlichen monochromatischem Licht der Wellenlänge 2537 A. E. zersetzt. Es wurde festgestellt, daß die Quantenausbeute in Bezug auf HCl-Entwicklung $0{,}7 \cdot 10^{-2}$ beträgt. Dieser Wert bleibt über einen zehnfachen Intensitätsbereich konstant. Unter der Annahme, daß das Molgewicht des Mischpolymerisates 20000 ist, ergibt sich, daß ca. 1 Mol HCl pro 1 Mol des Mischpolymerisates entwickelt wird. Diese geringe Quantenausbeute läßt es zweifelhaft erscheinen, daß die bei der Bestrahlung entstehende Braunfärbung durch Bildung von konjugierten Doppelbindungen infolge von HCl-Abspaltung verursacht wird. Neben HCl scheint auch Wasser bei der Belichtung des vorgenannten Mischpolymerisates entwickelt zu werden.

H. Loleit (Leverkusen-Wiesdorf)

Akulow, N. S. und N. N. Mirjassow, **Über eine Untersuchungsmethode der plastischen Deformation von ferromagnetischen Kristallen.** (Shurnal technitscheskoi fisiki, **18**, 384, 1948, russ.). (11 S.).

Bei der Deformation von grobkristallinem Siliziumeisen (4% Si) durch Zugbelastung zeigt die magnetische Fällung bei 25 kg/mm² keine wesentliche Veränderung des Fällungsbildes. Die bei ca. 30 kg/mm² auftretende starke Veränderung des Magnetbildes wird durch die Röntgenanalyse und die Ätzmethode nicht angezeigt. An der Kristallgrenze treten breite Streifen in den gleichgerichteten S-Linien als Folge der ungleichmäßigen Spannungsverteilung auf. Bei 35 kg/mm² sind die feineren S-Linien um 90° verdreht. Die Streifen sind ausgeprägter und erstrecken sich über eine größere Fläche. Es tritt ein merklicher Asterismus der Lauegramme auf. Bei 38 kg/mm² ist die Orientierung der S-Linien unverändert. Die Streifen sind um 90° verdreht und bedecken die gesamte Kristalloberfläche. Bei der plastischen Deformation werden die Linien und Streifen unabhängig voneinander um 90° verdreht. Die Lage der Streifen erinnert an eine Fe-Verzwilligung. Die Richtung beider Liniensysteme fällt immer mit einer der beiden Richtungen 100 der Fläche (100) zusammen. Die Beziehungen zwischen den Fällungslinien und Art und Charakter der Restspannungen des Kristalls gestatten die Feststellung des plastischen Deformationsgrades der ferromagnetischen Kristalle und Polykristalle. Diese die plastische Deformation gut beschreibende Methode ist besonders wertvoll beim Vergleich mit den Röntgenergebnissen.

O. Lebtag (Berlin)

Johnson, J. D. A. und A. Talbot: **I. Die Trennung von löslichen Stoffen durch Verteilung zwischen Lösungsmitteln.** (J. Chem. Soc. **1950**, 1068). (20 S.). II. J. D. A. Johnson, **Die Trennung von Mischungen durch kontinuierliche Extraktionsprozesse** (ebenda **1950**, 1743). ($10^1/_2$).

I. Folgendes Problem wird theoretisch behandelt: Ein Gemisch aus zwei Stoffen, das durch einmalige Füllung in ein System von Mischgefäßen eingeführt wird, durch die zwei Lösungsmittel kontinuierlich im Gegenstrom fließen, soll auf Grund der verschiedenen Verteilungskoeffizienten für die beiden Lösungsmittel kontinuierlich getrennt werden. Durch Bilanzbetrachtungen ergeben sich gewisse Beziehungen, die experimentell an der Konzentrationsverteilung von Oxalsäure und Bernsteinsäure in den beiden Lösungsmitteln

Butanol und Wasser geprüft werden. Es ergibt sich in allen wesentlichen Punkten Übereinstimmung mit der Theorie.

II. Es wird die kontinuierliche Extraktion eines Gemischs aus zwei löslichen Stoffen mittels eines binären Lösungsmittelgemischs untersucht, wobei nur eines der flüssigen Lösungsmittel kontinuierlich durch die Extraktionsgefäße strömt. Die Konzentration-Zeit-Kurven sind hier gedämpfte Wellen. Es werden auf Grund einer detaillierten mathematischen Analyse die günstigsten Bedingungen angegeben, unter denen der Extraktionsapparat arbeitet.

R. Haase (Marburg/L.).

Danckwerts, P. V., **Nichtstationäre Diffusion oder Wärmeleitung bei beweglicher Grenzfläche.** (Trans. Far. Soc. **46,** 701 (1950). (12 S.).

Eine allgemeine Methode zur Lösung der Diffusions- bzw. Wärmeleitungsgleichung wird für den Fall diskutiert, daß eine Grenzfläche existiert, die sich infolge von Materietransport bewegt. Als erläuternde Beispiele werden angegeben: Absorption einer Komponente aus einer Gasmischung durch eine Flüssigkeit, Metalloberflächenreaktionen, Kondensation eines Dampfes an einer kalten Fläche, Gasreaktionen an festen Oberflächen mit Bildung gasförmiger Produkte, Auflösung eines Gases in einer Flüssigkeit mit anschließender chemischer Reaktion, Erstarren einer Flüssigkeit.

R. Haase (Marburg/L.).

Kubaschewski, O., **Die Diffusionsgeschwindigkeiten einiger Metalle in Kupfer, Silber und Gold.** (Trans. Far. Soc. **46,** 713, 1950). (10 S.).

Die Diffusionskoeffizienten von Zink, Kadmium und Silber in Kupfer und von Silber in Gold werden in Abhängigkeit von der Temperatur mittels einer spektrographischen Methode bestimmt. Literaturwerte für andere metallische Systeme werden diskutiert, insbesondere bezüglich der wahrscheinlichsten Werte der Aktivierungsenergien. Es wird auf die Unzuverlässigkeit vieler Diffusionsmessungen in Metallen hingewiesen.

R. Haase (Marburg/L.).

Ebert, L.-Wien, **Zur Theorie des Schmelzpunktes I.** Mh. f. Chemie (Wien) **77,** 398 (1946). (7 S.).

Es wird auseinandergesetzt, daß zum Verständnis der Lage des Schmelzpunktes eine Diskussion der Schmelzwärme und der Schmelzentropie erforderlich ist, da diese primär einer molekulartheoretischen Betrachtung zugänglich sind. An Hand eines größeren Materials aus der Literatur wird versucht, gewisse Regelmäßigkeiten für Schmelzwärme und Schmelzentropie und damit sekundär für die Schmelztemperatur innerhalb bestimmter Stoffgruppen aufzudecken.

R. Haase (Marburg/L.).

Harper, M. J. und M. Ritschie, **Weitere Beobachtungen über die Bildung des latenten Bildes in Thalliumbromid-Gelatine-Systemen.** (Trans. Far. Soc. **46,** 641, 1950). (4 S.).

Es werden eine Reihe von Beobachtungen über die Entstehung des latenten Bildes in Thalliumbromid-Gelatineschichten mitgeteilt. Durch Verwendung einer ungehemmten Gelatine für die Erzeugung dieser Schichten können wesentlich lichtempfindlichere Systeme erhalten werden als es bei Verwendung anderer Gelatinen möglich ist. Diese neuen Schichten besitzen neben ihrer Empfindlichkeit für blaues Licht auch einige Empfindlichkeit für grünes Licht und bilden im trockenen Zustand wesentlich beständigere latente Bilder als die unempfindlichen Systeme. Die durch blaues bzw. grünes Licht erzeugten latenten Bilder werden durch Nachbelichtung mit Licht der gleichen Wellenlänge unterhalb einer bestimmten Intensität zerstört. Die latenten Bilder entstehen sowohl auf der Oberfläche, als auch im Innern der Thalliumbromid-Kristalle. Das normale latente Bild bildet sich hauptsächlich an der Oberfläche der Kristalle aus. Es wurde ein mit dem Albert-Effekt vergleichbarer Effekt festgestellt.

H. Loleit (Leverkusen-Wiesdorf)

b) Anorganische Chemie

Johnston, R. J. und A. R. Ubbelohde-Belfast, **Die Bildung von Ammoniumamalgam durch Elektrolyse.** (J. Chem. Soc. **1951,** 1731). (5 S.).

Bei der Elektrolyse von 0,1 mol. Ammoniumsulfatlösungen (10—20 Milliamp., 3—5 V Kathodenpotential) im p_H-Bereich oberhalb p_H 4 über Quecksilber als Kathode bildet sich bei Raumtemperatur im Kathodenraum zuerst ein ziemlich stabiler pastenartiger Schaum von Ammoniumamalgam, der später in eine grauschwarze Masse übergeht, die u. U. kolloid aufteilbar ist, wobei unter dem Mikroskop unregelmäßig geformte Teilchen von noch unbekannter Natur auftreten. Temperatursteigerung über 50°, p_H-Bereiche oberhalb p_H 7,6 bzw. die Anwesenheit gewisser Verunreinigungen (z. B. Ammoniumsulfid) verhindern die Bildung von NH_4-Amalgam. Sofort nach Beginn der Amalgambildung tritt eine bemerkenswerte Erniedrigung der Oberflächenspannung und Steigerung der Viskosität ein, die eine Erklärung für die auffällige mechanische Stabilität des Schaumes abgeben. Als „latentes Ammonium" bezeichnen Verff. die Menge NH_4, die im Augenblick der Unterbrechung der Elektrolyse in irgend einer Form an das Quecksilber gebunden ist.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

c) Mineralogie

Amero, R. C.-Manville, N. Y., **Fullererde, ein allgemeiner Überblick.** (Mining Engineer., **1951,** 441). (6 S.).

Zu den Fullererden, die im allgemeinen eine Montmorillonit-Varietät darstellen, wird in Amerika auch der Attapulgit gerechnet, ein Tonmineral mit Faserstruktur. Das hauptsächlichste Anwendungsgebiet der Fullererden ist die Ölentfärbung, also die Verwendung als Bleicherde. Verf. gibt einen Überblick über die wichtigsten Eigenschaften der Bleicherden, ihre Aufbereitung und über die amerikanischen Vorkommen und Produktion.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

III. Physik, Mathematik und verwandte Wissenschaften

a) Physik

Langmuir, I.-New York, **Niederschlag aus Kumuluswolken durch künstliche Keime.** (Phys. Blätter **2,** 56, 1951). (8 S.). (s. auch Science **112,** Nr. 2898, 1950, S. 35.).

Um starken Regen aus großen Kumuluswolken zu erhalten, muß man Kettenreaktionen einleiten. Mindestkonzentration von Sublimationskeimen, genügend Feuchtigkeit, Turbulenz innerhalb der

Wolke. Verf. berichtet über erfolgreiche Impfexperimente im Raum New Mexiko. Einfacher Weg der Impfung: Abblasen von Silberjodidrauch unter der Wolkenbasis. Die gesamte erzeugte Regenmenge ist proportional dem Quadrat der verwandten Silberjodidmenge. Die Ergebnisse der Untersuchungen werden an Hand von Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen diskutiert.

G. Haase (Frankfurt/Main)

Bagge, E., Fr. Becker und G. Bekow-Hamburg/Göttingen, **Die Bildungsgeschwindigkeit von Nebeltropfen in der Wilsonkammer.** (Z. angew. Phys. **3**, 201, 1951). (8½ S.).

Meßkinematographisch wird die Bildungsgeschwindigkeit von Nebeltropfen in der Wilson-Kammer untersucht. Bei sog. „langsamen" Kammern können unter bestimmten Bedingungen anomal große Kondensationszeiten bis zu $^1/_5$ Sek. auftreten. Das Tropfenwachstum wird theoretisch untersucht. Als Ursache für die lange Entwicklungszeit kann die Erwärmung des Tropfens während der Kondensation, die je nach den Betriebsbedingungen 10°—20° C betragen können, angesehen werden. Für das Tropfenwachstum wird eine auch für die Tropfendimensionen unterhalb der freien Weglänge der Gasmoleküle näherungsweise gültige Formel abgeleitet.

F. Peters (Hagen)

IV. Grenzflächenforschung

a) Adsorption, Chromatographie

Cines, M. R.-Bartlesville, Oklah., **Oberflächenoxydation von Ofenruß und die daraus resultierenden gummitechnischen Eigenschaften.** (Rubber Age **69**, 183, 1951). (4½ S.).

Nach einleitenden Worten über die praktische Bedeutung des Problems und kurzer Würdigung der von anderen Autoren geleisteten Vorarbeiten wird zunächst die Arbeitsmethode und die apparative Seite der Versuche beschrieben. Es werden zwei Rußsorten (Philblack A und O) einer genau kontrollierten Oxydation mit Gasen genau bekannten O_2-Gehaltes bei ca. 435—440° C unterworfen und der Einfluß des Gehaltes an flüchtigen Bestandteilen auf p_H-Wert und spezifische Oberflächenentwicklung mitgeteilt. Die einzelnen Faktoren, welche die Entwicklung der Oberflächengrößen der Teilchen beeinflussen, werden besprochen und die bei verschiedenen O_2-Gehalten im Oxydationsgas erhaltenen Produkte miteinander verglichen. An mehreren Diagrammen werden diese Verhältnisse gut verdeutlicht. Mit sinkendem p_H steigt die Größe von Oberfläche und flüchtigen Bestandteilen. Die Oxydationsgeschwindigkeit ist etwa der Sauerstoffkonzentration proportional. Die starke Oberflächenvergrößerung bei nur wenig veränderten, unter dem Elektronenmikroskop beobachtbaren Teilchengrößen wird mit der Entstehung feinster Poren in den Rußteilchen erklärt, wie dies auch schon von anderen Autoren geschah, und mit der ständigen Diskrepanz zwischen gemessenen Teilchengrößen und Stickstoffadsorptionsmessungen übereinstimmt. Die gummitechnische Auswertung der erhaltenen Produkte wird nur durch Angabe der Vergleichswerte mit Mischungen, die unbehandelten Ruß enthielten, beschrieben. Dabei wurden nur geringe Effekte der Oberflächenoxydation der Rußе beobachtet, die zudem noch in ihrer Bedeutung dadurch vermindert wurden, daß die sinkenden p_H-Werte das Vulkanisationssystem nicht unbeeinflußt ließen infolge der Behinderung der Beschleunigerwirkung durch die sauren, oxydierten Ruße. Wurde dies durch erhöhte Beschleunigergaben auszugleichen versucht, war eine leichte Besserung der physikalischen Prüfwerte gegenüber den Vergleichswerten zu beobachten. Dies hätte allerdings auch mit Hilfe von alkalisierenden Mitteln wie Kalk versucht werden können (der Ref.).

E. Höß (Aachen)

b) Oberflächeneigenschaften

Washburn E. R. und H. N. Dunning, **Ermittlung des Diffusionskoeffizienten aus Messungen der Oberflächenspannung.** (J. Amer. Chem. Soc. **73**, 1311, 1951). (2 S.).

Zur Bestimmung der Oberflächenspannung ist nur ein Kapillarimeter mit konstanter Flüssigkeitshöhe geeignet, bei dem die Messung der Oberflächenspannung getrennt manometrisch erfolgt (Ferguson und Dowson, Trans. Far. Soc. **17**, 384, 1921). Wenn der Zusammenhang zwischen Oberflächenspannung und Konzentration dc/dσ bekannt ist, läßt sich die Diffusion eines oberflächenaktiven Stoffes (n-Butylalkohol) aus der die Kapillare umgebenden Lösung mit der praktisch konstanten Konzentration c_0 durch die Wassersäule in einer kalibrierten Kapillare auf Grund der zeitlichen Änderung der Oberflächenspannung dσ/dt verfolgen. Die Berechnung des Diffusionskoeffizienten erfolgt sowohl mit Hilfe der Fickschen Gleichung für den quasistationären Fall $D = (h^2\, dc/dt)/2(c_0 - c_h)$ (c_h = Konzentration an der Oberfläche der Kapillaren) als auch mittels einer Fourierreihe und liefert in beiden Fällen den gleichen Wert $D = 0{,}81 \cdot 10^{-5}$ cm²/sec für die Diffusion von n-Butanol in Wasser bei 25° in guter Übereinstimmung mit einem Literaturwert. Im Sinne der obigen Gleichung führt eine Variation der Ausgangskonzentration c_0 bzw. der Flüssigkeitshöhe h zu einer entsprechenden Änderung von dc/dt, so daß der Wert des Diffusionskoeffizienten unverändert bleibt.

E. Krücke (Marburg/L.)

Schmid, G. und H. Schwarz-Stuttgart, **Zur Elektrochemie feinporiger Kapillarsysteme III. Elektrische Leitfähigkeit.** (Vgl. Kolloid-Z. **124**, 48, 1951). (Z. f. Elektrochem. angew. phys. Chem. **55**, 295, 1951). (11½ S.).

Die in der I. Mitt. gegebene Leitfähigkeitsformel wird abgeleitet. Mittels Leitfähigkeitsmessungen kann die Festionenkonzentration im Membraninnern bestimmt werden.

G. Haase (Frankfurt/Main)

v. Eichborn, J. L., Königstein/Ts., **Benetzung von Metallen durch Wasser** (Werkstoffe und Korrosion **2**, 212, 1951). (10 S.).

Untersuchungen insbesondere von Bartell und Cardwell über die Benetzung von Gold und Silber durch Wasser und eigene Beobachtungen an Quecksilber, die quantitative Aussagen ermöglichen, werden zusammenfassend diskutiert. Über andere Metalle, wie Platin, Nickel, Messing, Kupfer und Zink, liegen bisher nur qualitative Ergebnisse vor. Hieraus ergeben sich einige Folgerungen zur Frage der Bindungsart von Luftsauerstoff an Metalloberflächen. Indirekt erschlossene Werte der Oberflächentension fester Metalle geben ein Vergleichsmaß für die unterschiedliche Adsorptionskraft von Metalloberflächen. Die Schlußfolgerungen aus der Konkurrenz von Wasserbenetzung und Luftadsorption werden mit anderweitigen Ergebnissen über Adsorption an Metallflächen ver-

glichen. Für die vom Verf. früher beschriebene Wasserhaftspurerscheinung wird eine Hypothese vorgeschlagen.

F. Peters (Hagen)

Carman, P. C. und P. le R. Malherbe, **Schnellbestimmung der Oberfläche von Farbpigmenten und anderen feinen Pulvern.** 1. Mitt. (J. Soc. chem. Ind. **69**, 134, 1950) (9½ S.).

Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Pigmenten durch Gasadsorption ist genau, aber langwierig. In 20 Min. kommt man nach der Methode der Luftdurchlässigkeit durch einen Pulverpfropfen zum Ziel. Verf. arbeiten nach der Methode von Peschukas und Gage (Ind. Eng. Chem. analyt. Ed. **18**, 370, 1946). Hierbei wird das Gleiten des Gases an der Kapillarwand rechnerisch berücksichtigt. Bei Durchlässigkeiten im Bereich von $\varepsilon = 0{,}4$—$0{,}5$ ergab sich eine gute Übereinstimmung mit den aus der N_2-Adsorption erhaltenen Werten.

F. Peters (Hagen)

Blake, P. D., **Vergleich von Methoden zur Bestimmung von Oberflächengrößen und anderen Teilchengrößeneigenschaften feiner Pulver, insbesondere Schweißelektrodenpulver.** (J. Soc. Chem. Ind. **68**, 138, 1949).

Die Oberflächengrößen von feinen Pulvern wurden nach drei Methoden bestimmt: A. der Methode von Heywood, B. der Methode von P. S. Roller, und C. nach einer abgeänderten Methode B. Die Ergebnisse werden miteinander verglichen. Die Aräometermethode zur Teilchengrößenbestimmung im Untersiebbereich wird beschrieben, und die nach diesem Verfahren bei der Untersuchung von Schweißelektroden-Zusatzpulvern erhaltenen Werte werden zum Vergleich der drei genannten Verfahren zur Oberflächengrößenbestimmung herangezogen. Es ergibt sich, daß die nach der Methode C erhaltenen Werte der Oberflächengrößen den aus der Aräometermethode zur Teilchengrößenbestimmung ermittelten am nächsten kommen.

F. Peters (Hagen)

c) Oberflächenlösungen, Adsorptionsfilme

Cumper, C. W. N. und A. E. Alexander, (Department Colloid Science, Cambridge), **Die Oberflächenchemie von Proteinen.** (Transaction of the Faraday Soc. **46**, 235, 1950) (18 S.).

I. In Anlehnung an die Versuche von Schaefer [J. Physic. Chem. 42, 1089 (1938)], bei denen qualitative Resultate über die Viskosität von monomolekularen Schichten von Proteinen als Luft-Wasser-Zwischenschicht erhalten wurden, und von Langmuir und Schaefer [Chem. Rev. **24**, 181 (1939)], wonach diese Untersuchungen auf quantitative Bereiche erstreckt wurden, werden nunmehr eine Anzahl Proteine als monomolekulare Zwischenschichten zwischen Petroläther und Wasser untersucht; es handelt sich dabei um β-Globulin, Pepsin, Insulin, sowie auch um synthetische Polymere wie Polymethakrylsäure, Nylon, Polyalanin und Polyphenylalanin. Zusätzlich zu den auch bei früheren Arbeiten ermittelten Kraftfeldkurven wird jetzt auch eine mit einer oszillierenden Nadel arbeitende Methode zur Messung der Zwischenschicht-Viskosität und Elastizität herangezogen. Die Versuchsanordnung ist gemäß den Empfehlungen von Crisp [J. Colloid Sci., **1**, 49, 161 (1946)] und Alexander und Teorell [Trans. Faraday Soc., **35**, 727 (1939)] durchgeführt. Durch die Viskosität scheint am weitestgehenden Aufklärung über die Struktur des Zwischenschichtfilms erreichbar zu sein; die Kraftfeldkurven, die aufgestellt werden, stammen sämtlich von Zuständen, bei denen die Moleküle expandiert sind, wohingegen die Viskositätsmessungen auch bei enggepackten Molekülen möglich sind. — Ausgebreitete, monomolekulare Lagen von Proteinen in Öl-Wasser-Zwischenschichten können nach den erhaltenen Resultaten als aufgefaltete Polypeptidketten in der Konfiguration des β-Keratins angesehen werden, die mit soviel nichtpolaren Seitenketten in der Ölphase und soviel polaren Seitenketten in der wäßrigen Phase orientiert sind, wie sie sich aus der sterischen Konfiguration der Haupt- und der Nebenketten ergeben. Insulin verhält sich gegenüber den anderen Proteinen unterschiedlich, indem bei enger Packung der Film in der Dicke aus zwei Polypeptidketten zu bestehen scheint. Polyphenylalanin zeigt in Öl-Wasser- und Luft-Wasser-Zwischenschichten verschiedene Resultate; dies muß einer unterschiedlichen Orientierung der polymeren Moleküle in beiden Fällen zugeschrieben werden. — Der p_H-Wert hat offensichtlich keinen Einfluß auf die Resultate; auch scheint der Ionendruck und die Temperatur, insbesondere bei dem am eingehendsten untersuchten Pepsin, ohne Wirkung auf die gefundenen Werte zu sein. Die Eigenschaften von Polymethacrylsäure- und Nylon-Filmen wurden allerdings etwas durch Änderungen des p_H-Wertes beeinflußt.

II. Die Adsorption der Proteine β-Globulin, Pepsin und Insulin in der Öl-Wasser-Zwischenschicht wird als eine Funktion der Proteinkonzentration, der Art der Zwischenschicht, des p_H-Wertes, des Ionendruckes, der Temperatur und der Zeit ermittelt. Es ist möglich, die Dicke des in seiner Oberfläche denaturierten Proteins, so wie es in der Zwischenschicht vorliegt, zu berechnen. Die festgestellten Einflüsse des p_H-Wertes, des Ionendruckes und der Temperatur sind eine Stütze für die geltende Anschauung, daß bei der Adsorption zwei aufeinander folgende Prozesse vor sich gehen: erstens eine Oberflächendenaturierung, die ein „Entrollen" der Polypeptidketten zur Folge hat, und zweitens eine Koagulation, die eine Wiedergruppierung der Moleküle durch Bildung eines Koagulums nach sich zieht, welches kaum noch eine Oberflächenaktivität besitzt.

W. Wittelsbach (Karlsruhe)

V. Spezielle kolloide Systeme

a) Sole und Gele

Težak, B.-Zagreb, **Methorik der Koagulationsprozesse. I. Mechanismus der Koagulation hydrophober Sole.** (Arhiv kem. **22**, 26, 1950). (22 S. Orig. engl.).

Experimentelle Ergebnisse mit Silberhalogenid-Solen in statu nascendi dienten als Unterlage zur Entwicklung einer Theorie des Mechanismus der Koagulation. Der Koagulationsmechanismus wird als Folge eines dynamischen Gleichgewichtes zwischen den potentialbestimmenden- und Gegen-Ionen angesehen. Die Koagulation soll dann erfolgen, wann die Wahrscheinlichkeit der Bildung von Ionenpaaren an der Oberfläche der primären Partikeln kleiner ist als in der Elektrolytlösung. Diese Wahrscheinlichkeit ist aufs engste mit der Dichte und Verteilung der potentialbestimmenden Ionen an der Oberfläche und der kinetisch-statistischen

quasikristallinen Struktur der Ionenlösung verbunden. Diese Voraussetzungen ermöglichten die Aufstellung einer einfachen Beziehung zwischen dem Logarithmus der kritischen Konzentration der Koagulation und einer kritischen Entfernung des Gegenions, $_c d$, die in direkter Verbindung mit dem Radius des Gegenions steht. Andererseits ist die Größe $_c d$ engstens mit dem Einfluß der Coulombschen Kräfte zwischen den Ionen der Lösung verbunden und grundlegend für den Versuch zur Aufstellung eines Modells der Struktur von Elektrolytlösungen.

E. Matijević (Zagreb)

Herak, J. und B. Težak-Zagreb, **Methorik der Koagulationsprozesse. II. Koagulationseinfluß des Strychninnitrats auf die Silberchlorid-, Bromid- und Jodid-Sole in statu nascendi.** (Arhiv kem. **22**, 49, 1950). (13 S., kroat. mit engl. Zusammenf.).

Es wurde der Einfluß des Strichninnitrats auf die Koagulation negativer Silberhalogenid-Sole in statu nascendi untersucht. Es konnte festgestellt werden, daß das Strychninion, wenn es im Konzentrationsbereich von $2—6 \cdot 10^{-3}$ n zugegeben wird, eine umladende Wirkung hat, obwohl es nur eine positive Ladung trägt. Der Koagulationswert des Strychninnitrats betrug für das AgCl-Sol $4 \cdot 10^{-5}$ n, AgBr-Sol $1{,}8 \cdot 10^{-5}$ n und für das AgCl-Sol $3 \cdot 10^{-5}$ n. Diese Werte sind niedriger als die der dreiwertigen einfachen Ionen. Eine Erklärung dieser Effekte wird in der Größe und besonderen Form, der Eigenrotation und Eigendiffusion und in der Adsorbilität des Strychninions gesucht.

E. Matijević (Zagreb)

Matijević, E. und B. Težak-Zagreb, **Methorik der Koagulationsprozesse. III. Der Einfluß der Konzentration wässeriger Lösung des Thoriumnitrats auf die Koagulation des Silberbromids in statu nascendi.** (Arhiv kem. **22**, 62, 1950). (13 S., kroatisch mit engl. Zusammenfassung).

Bei der Koagulation der negativen AgBr-Sole mittels Thoriumnitrat-Lösung erhält man zwei stabile und zwei unstabile Konzentrationsbereiche als Folge der umladenden Wirkung des Thoriumions. Es konnte gezeigt werden, daß die Stabilisationsgrenze zwischen den positiv umgeladenen und dem normalen negativen Sol in großem Masse von der Ausgangskonzentration der — zur Vorbereitung der Systeme verwendeten — Thoriumnitrat-Lösung abhängt. Je höher diese Konzentration war, bei sonst vollkommen gleichen Bedingungen, desto mehr verschob sich die Stabilisationsgrenze nach höheren Konzentrationen. Die Ursache dieser Erscheinung soll im Zusammenhange mit der Bildung der Thoriumkomplexe stehen, die sich mit der Konzentration der reinen Thoriumnitrat-Lösung weitgehend ändern. Verschiedene Möglichkeiten der Entstehung solcher Komplexe werden diskutiert.

E. Matijević (Zagreb)

Stubičan, V. und B. Težak-Zagreb, **Methorik der Fällungserscheinungen. IV. „Komplexe" Löslichkeit des Silberrhodanids in den wässerigen Lösungen des Kaliumrhodanids und des Silbernitrats.** (Arhiv kem. **22**, 75, 1950). (10 S., kroat. mit engl. Zusammenfassung).

Die „komplexe" Löslichkeit des Silberrhodanids wurde durch tyndallometrische Messungen bei 20° bestimmt. Die Grenzen: „Komplexe Lösung" — feste Phase für Fällungssysteme $AgNO_3$—KCNS mit KCNS im Überschuß, sowie für Systeme, in denen $AgNO_3$ im Überschuß war, werden graphisch dargestellt. Die gewonnenen Resultate zeigen eine gute Übereinstimmung mit solchen, die mit anderen Methoden erhalten wurden, jedoch ist das untersuchte Gebiet erheblich erweitert. Die Löslichkeit des AgCNS ist bedeutend größer in der wässerigen Lösung des Kaliumrhodanids als in der Lösung des Silbernitrats. Im Vergleiche mit den anderen Silberhalogeniden ist AgCNS löslicher in der KCNS-Lösung als AgJ, AgBr und AgCl in den Lösungen der zugehörigen Alkalihalogeniden.

E. Matijević (Zagreb)

Charmandarian, M. O. und N. N. Andronikova, **Kolloide Eisenhydroxydlösungen in Gegenwart von SO_4^{--}-Ionen.** (Bull. Soc. Chim. France **5—6**, 327, 1951) (1¼ S.).

Die koagulierende Wirkung von SO_4^{--}-Ionen auf aus $FeCl_3$-Lösung gewonnene $Fe(OH)_3$-Sole ist bekannt. Verff. untersuchen die Bildung von $Fe(OH)_3$-Solen aus $Fe_2(SO_4)_3$-Lösungen durch allmähliche Zugabe von $MgCO_3$. Verdünnte Ferrisulfatlösungen geben infolge hydrolytischer Einwirkungen weniger stabile Sole als konzentriertere. Die erhaltenen Sole sind braun und durchsichtig, werden aber mit steigender Konzentration der Ausgangslösung dunkler bis schwarz. Sie trüben sich nach wenigen Stunden und bilden braune Niederschläge von basischen Ferrisulfaten. Zugabe von $Fe_2(SO_4)_3$-Lösungen zum $MgCO_3$ führt dagegen sofort zur Niederschlagsbildung. Verff. glauben, daß die koagulierende Wirkung der SO_4^{--}-Ionen — selbst im Falle der Anwendung von $(NH_4)_2SO_4$-$Fe_2(SO_4)_3$-Lösungsgemischen — durch die in konzentrierteren Lösungen gegebene stabilisierende Wirkung überschüssiger Fe^{+++}-Ionen überdeckt wird. Der koagulierenden Wirkung der Hydrolyse wird durch die allmähliche Zugabe von $MgCO_3$ begegnet. Es wird vermutet, daß die unter diesen Bedingungen erhaltenen Kolloidkomplexe nicht identisch sind mit denjenigen, die bei der üblichen Darstellung von $Fe(OH)_3$-Solen aus $FeCl_3$-Lösungen entstehen.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

b) Typische Eigenschaften von Solen und Gelen

Vold, M. J., **Die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf die Mizellenbildung kolloider Elektrolyte** (J. Coll. Sci. **5**, 506, 1950) (8 S.).

Eine Reihe von Gesetzmäßigkeiten für kolloide Elektrolyte hatte man bisher im Sinne des Massenwirkungsgesetzes unter Annahme einer einzigen Mizellensorte gedeutet, so z. B. die Abhängigkeit der für die Mizellenbildung maßgebenden sog. „kritischen Konzentration" vom Elektrolytzusatz (M. L. Gorrin, J. Coll. Sci. **3**, 333, 1948, ref. Kolloid-Z. **117**, 201, 1950), weiter die Tatsache, daß die Konzentration der freien Langkettenionen in verdünnter Lösung einen Maximalwert erreicht, schließlich den Befund, daß sich die bei Auftragung des osmotischen Koeffizienten gegen die stöchiometrische Konzentration für eine bestimmte Elektrolytklasse erhaltenen Kurven durch geeignete Transformation der Konzentrationsskala zur Deckung bringen lassen (McBain und Brady). Verf. zeigt, daß sich diese Regeln aus dem Massenwirkungsgesetz auch bei Annahme einer Ver-

teilung der Mizellensorten ergeben. Die Allgemeingültigkeit der Untersuchung ist dadurch eingeschränkt, daß die Aktivitätskoeffizienten durchweg gleich eins gesetzt werden.

E. Krücke (Marburg/L.).

Winsor, P. A., **Hydrotopie, Solubilisation und hiermit in Verbindung stehende Emulsifizierungsprozesse. IX. Elektrische Leitfähigkeit und Dispersibilität einiger solubilisierter Systeme in Wasser.** (Transact. Far. Soc. **46**, 762, 1950). (10 S.).

Bei einer größeren Zahl solubilisierter Systeme werden die elektrischen Leitfähigkeiten, insbesondere deren Wechsel mit der chemischen Zusammensetzung und der Temperatur, untersucht. Einige dieser Systeme zeigen außerordentliche und dabei auch reversible Änderungen der elektrischen Leitfähigkeit mit wechselnder Temperatur, so daß an ihre Anwendung bei Thermistor-Konstruktionen gedacht werden kann.

W. Wittelsbach (Karlsruhe)

VI. Hochpolymere Stoffe

a) Holz, Zellulose (stoffkundlich)

Haas, H. und D. Teves-Mannheim, **Molekulargewichtsverteilung in technischen Zellstoffen.** (Makromol. Chem. **6**, 174, 1951). (12½ S.).

Die untersuchten Zellulosearten werden nitriert und aus Azetonlösung durch Zugeben von Wasser fraktioniert ausgefällt. In Ostwald-Viskosimetern wird die Zähigkeit der einzelnen Fraktionen gemessen. Das Molekulargewicht bzw. den Polymerisationsgrad (D. P.) rechnet man aus der Viskositätszahl nach der Formel von Staudinger aus. Die Molekulargewichtsverteilungskurven von 11 Fichten-, 5 Buchenholz-, 4 akalisierten und 1 Baumwollzellulose sind in Abbildungen festgehalten. Die Verteilungskurven von Fichtenholzzellulosen, die der nativen Holzzellulose nahestehen dürften, zeigen ein Maximum bei D. P. 100 (Holzpolyosenmaximum) und 2 Maxima oberhalb D. P. 2000. Bei Buchenholzzellulosen fehlt eines der letzteren. Die Verteilungskurve erstreckt sich bei Zellstoffen, die der Papierherstellung dienen, bis über D. P. 4000, bei Kunstseidezellstoffen nur etwa bis 3200. Bei der Alkalisierung der Zellstoffe und noch stärker bei der Vorreife tritt ein erheblicher Abbau auf, und eine charakteristische Veränderung der Verteilungskurven wird beobachtet. Die Kurven werden denen von Baumwolle ähnlicher, der höchste D. P. sinkt unter den angegebenen Bedingungen auf etwa die Hälfte, und das Holzpolyosenmaximum verschwindet.

H. Lang (Mannheim)

b) Uebrige Kohlenhydrate

Hobson, P. N., W. J. Whelan, St. Peat-Bangor, North Wales, **Enzymatische Synthese und Abbau von Stärke XIV. R-Enzym.** (J. Chem. Soc. **1951**, 1451). (8 S.).

Ein die Seitenketten von Amylopektin abspaltendes Enzym, das R-Enzym, wurde aus der Kartoffel und der "broad bean" als stabiles amorphes Pulver isoliert. Im Gegensatz zum Q-Enzym ist es nicht synthetisierend, seine Wirkung ist rein hydrolytisch. Seine optimale Wirkung zeigt es bei 34° C und einem p_H von 6,5—7,0. Als „entzweigendes (debranching)" Enzym bricht es nur die 1—6 glukosidischen Bindungen auf und hat auf die kettenbildenden 1—4 Bindungen keinen Einfluß. Deshalb reagiert es weder mit Amylose — gleich ob natürlich oder synthetisch — noch mit den der Amylose verwandten linearen Dextrinen. — Eine einfache Methode, um die Wirksamkeit des R-Enzyms zu bestimmen, läßt sich auf der Tatsache aufbauen, daß die Enzymwirkung auf Amylopektin oder Grenz-β-Dextrin von einer Zunahme der jodfärbenden Kraft des Substrates begleitet wird.

H. J. Orthmann (Berlin-Dahlem)

d) Elastomere und Weichmacher

Dillon, R. E., L. A. Matheson und E. B. Bradford-Midland, Mich., **Das Sintern synthetischer Latexteilchen.** (J. Coll. Sci., **6**, 108, 1951) (8 S.).

Verfasser untersuchten elektronenmikroskpisch die Filmbildung durch Sintern von Latexteilchen (Saran und Polystyrol) und erörtern den Mechanismus. Das Sintern erfolgt durch das viskose Fließen des Polymerisats, wobei die Oberflächenspannung des Materials die erforderliche Schubspannung liefert. Der Vorgang entspricht der Gleichung, welche Frenkel für das Verschmelzen von Kugeln durch viskoses Fließen abgeleitet hat. Mit Hilfe der Zugfestigkeit des Films wurden die Hohlräume im Material ermittelt. Es zeigte sich, daß die Zugfestigkeit von Saran mit steigender Weichmacherkonzentration (5—15% Dibutylphthalat) fast linear bis zu einem Maximum zunimmt und dann bis 25% Weichmacher stark abfällt. Die für das Sintern von einzelnen Teilchen aufgefundenen Beziehungen geben nur qualitativ die Bildung des Films wieder.

R. Schäff (Frankfurt/M.)

Van'T Wout, J. W. F.-Delft, Holland, **Latex-Ebonit.** (Der Latex Mitt. **155**, 33, 1951). (2 S.).

Es werden die Herstellung von Ebonitartikeln aus Latex nach dem Kaltlatexgießverfahren (Flowcasting-Verfahren) und die mechanischen Eigenschaften der so erhaltenen Produkte beschrieben.

E. Höß (Aachen)

Houwink, R.-Delft, Holland, **Gründe für die industrielle Verwendung von Latex.** (Der Latex Mitt. **155**, 3, 1951). (2 S.).

Nach einleitenden Bemerkungen über die Bedeutung der direkten Latexverarbeitung werden deren Vorteile und Schwierigkeiten kurz erläutert. Erstere sind im geringeren Aufwand an Energie und Investitionsbedarf gegenüber der Verarbeitung trockenen Gummis begründet. Die Nachteile liegen oft in geringerer Festigkeit der erhaltenen Produkte sowie im Mangel an maßhaltender Genauigkeit und noch einigen anderen Mängeln. Es werden noch weitere Vorteile der Latexverwendung erwähnt und sodann spezielle nur mit Latex ausführbare Arbeitstechniken wie Schaumgummi etc. kurz erläutert. Den Abschluß bilden technische und wirtschaftliche Betrachtungen über die Latexverarbeitung, wobei die Überlegenheit des Naturlatex gegenüber den synthetischen Latices herausgestellt wird.

E. Höß (Aachen)

Kraay, G. M.-Delft, Holland, **Latextypen.** (Der Latex Mitt. **155**, 7, 1951). (2¼ S.).

Es werden die verschiedenen Latextypen nach ihrer Bereitungsart beschrieben und klassifiziert. Man unterscheidet demnach 1. whole latices und

2. teilweise gereinigte Latices. Erstere enthalten noch die natürlichen Stabilisatoren des Serums und sind darum stabiler. Dafür ist die Trockensubstanz hygroskopischer als die der letztgenannten Latexklasse. Die whole latices können 1. unveränderter, konservierter Plantagenlatex mit 30—40% Trockensubstanz oder 2. eingedampfte Latices mit ca 60% Trockensubstanz sein. Eigenschaften und Anwendungsgebiete derselben werden beschrieben. Ebenso werden auch gereinigte Latices beschrieben, die entweder durch Zentrifugierung oder durch künstliche Aufrahmung von ihren Serumbestandteilen ganz oder teilweise befreit und auf 60% Feststoffkonzentration eingestellt sein können. Schließlich werden noch Winke für die Auswahl der jeweils richtigen Latexsorte gegeben.

E. Höß (Aachen)

Sutton, S. D. - Slough, England, **Vulkanisierter Latex.** (Der Latex Mitt. **155,** 10, 1951). (2 S.).

Nach einem geschichtlichen Rückblick auf die ersten Versuche und Patente von Schidrowitz um 1920 wird eine Übersicht über die Eigenschaften und die Verwendungsart der vulkanisierten Latices gegeben. Die kolloidchemische und wissenschaftliche Behandlung des Themas kommt hier ziemlich zu kurz und wird in einem redaktionellen Nachsatz flüchtig gestreift. Das Hauptaugenmerk wird auf die rein praktische Seite der Verarbeitung gelegt, und es werden die dabei zu beachtenden Vorsichtsmaßnahmen gebracht. An Anwendungsbereichen werden besprochen: Tauchartikel, gummierte Stoffe und Gummituch, Latexgußverfahren und Schaumgummi. Schließlich wird noch kurz auf die physikalische Prüfung der so erhaltenen Erzeugnisse eingegangen, wobei Festigkeiten bis zu 280 kg/cm² neben relativ guter Alterungsbeständigkeit erhalten werden.

E. Höß (Aachen)

e) Polyplaste, künstliche Klebstoffe,

Müller, H. F. und I. Müller-Stuttgart, **Eine Methode zur Bestimmung der Reaktionsfähigkeit härtbarer Phenolharze.** (Kunststoffe **41,** 186, 1951) (2½ S.).

Eine Methode zur Ermittlung der Reaktionsfähigkeit härtbarer Phenolharze (Resole) auf Grund der Umsetzung der reaktionsfähigen Gruppen mit Phenol wird angegeben und gezeigt, daß die Reaktionsfähigkeit alkalisch (NaOH) kondensierter Harze vom Phenol/Formaldehyd-Verhältnis und nicht von der Menge des Katalysators abhängt und mit fortschreitender Kondensation (steigendem Molekulargewicht) laufend abnimmt. Sauer kondensierte Harze (Novolake) besitzen keine reaktionsfähigen Gruppen.

R. Schäff (Frankfurt/M.)

Peters R. - Mannheim-Industriehafen, **Klebstoff und Werkstoff.** (Werkstoffe und Korrosion **2,** 185, 1951) (6 S.).

Die beim Zustandekommen einer Klebverbindung wirksamen physikalischen und chemischen Kräfte werden besprochen. Bei der nassen und der trockenen Haftung muß ein bestimmtes Größenverhältnis zwischen den Adhäsions- und den Kohäsionskräften bestehen, wenn eine maximale Klebwirkung erzielt werden soll. Die Adhäsionskräfte hängen von der Oberflächenbeschaffenheit des zu verklebenden Werkstoffes ab, während die Kohäsionskräfte mit der Beschaffenheit des Klebstoffes wechseln. Diese Vorgänge werden noch durch untergeordnete Kräfte unterstützt oder gehemmt. Die für die Praxis wichtigen Klebstofftypen und die für die Verarbeitung entscheidenden Gesichtspunkte werden gekennzeichnet. Verschiedene Werkstoffe können durch denselben Klebstoff verbunden werden, oder verschiedene Formen desselben Grundtyps sind jeweils nur für einen Zweck geeignet.

F. Peters (Hagen)

VIII. Faden- und Folienforschung

d) Textilveredlung und Färberei

Boardman, N. K. und M. Lipson-Geelong, Australien, **Eine Studie über die Polymerisation von Methacrylsäureamid auf (in) Wolle.** (J. Soc. Dyers Col. **67,** 271, 1951). (3½ S.).

Die anfangs rasch verlaufende Absorption des Monomeren erreicht erst nach 16 Stunden etwa das Gleichgewicht, und ihr Gleichgewichtsbetrag ist proportional der Badkonzentration. Bereits in der Wolle vorhandenes Polymeres beschleunigt bei 50° C, aber kaum bei 30° C die Aufnahme des Monomeren. Die Aktivierungsenergie wird dabei von 800 auf 8000 cal/Mol erhöht. Änderungen der mechanischen und sonstigen Fasereigenschaften werden nicht besprochen.

A. Sippel (Freiburg/Br.)

Vogel, F., **Die Arbeiten von Prof. Dr. Ing. E. Elöd über die Erschwerung von Naturseide.** (Mell. Textilber. **32,** 376, 1951). (1 S.).

Überblick über die Elödsche Grundlagenforschung auf dem Gebiet der Erschwerung von Naturseide insbesondere betr. die Reißfestigkeitsminderung und die Analogien mit der Chromgerbung des Leders.

A. Sippel (Freiburg/Br.)

Wojatschek, K., **Über die Wirkungsweise und Anwendung optischer Aufhellungsmittel.** (Mell. Textilber. **32,** 546, 1951). (1,5 S.).

Über diesen Gegenstand referierte ich schon früher (Kolloid-Z. **113,** 112, 1949). Später erschienen noch Mitteilungen von Döhle, Text. Rdsch. **4,** 81, 1949, Köster, Text. Prax. **5,** 304, 1950, Caspar, Textilber. **31,** 516, 1950, Taylor, ebenda, 519 und Referate in Text. Techn. Digest **7,** 145, 146, 299 u. 302 (1950). In der vorliegenden Mitteilung werden die verschiedenen Umstände erklärt, die in dem Verfahren zu beachten sind. Man kennt derartige Mittel für pflanzl., tierische und synthet. Fasern, für Azetatkunstseide und für Fasergemische. Sie werden von den verschiedenen Fasern mit verschiedenen Teilungskoeffizienten aufgenommen. Auch sind die verschiedenen Systeme Faser-Aufhellungsmittel von verschiedener Stabilität. Weder die Faser, noch die Farbstoffe, bzw. Färbungen werden von ihnen angegriffen.

K. Brass (Prag, z. Zt. Lindau)

Seidenfaden, W., **Neuere Farbstoffe, Teil I.** (Mell. Textilber. **30,** 32 u. 73 1949). (5 S.). **Teil II.** (Mell. Textilber. **31.** 839, 1950). (4½ S.). **Teil III.** (Mell. Textilber. **32,** 57 u. 146, 1951). (6 S.). **IV,** (Textilber. **32,** 951, 1951). (3 S., Konstitutionsformeln.)

Über den Teil I wurde schon in Kolloid-Z. **113,** 117 u. 119 (1950) berichtet. — Im Gebiet der Küpenfarbstoffe stellte man Acylamino-anthrachinone her mittels der Karbonsäuren von

Oxazol, Thiazol und Thianthren. Neue Arten der 1,2-Verkettung von Anthrachinonen führen zu neuen Farbstoffen. Bemerkenswert sind Abkömmlinge des 1,9-Anthrapyridons und Farbstoffe mit dem Carbazol- und Acridon-Ring. Neu sind Carbazolanthrachinone mit Acylaminogruppen. Weiter bearbeitet wurden auch Dimethoxyviolanthron, Isodibenzanthron, Dibenzpyrenchinon usw. Wir finden Umsetzungsprodukte von Leukodibenzanthron-Abkömmlingen mit Alkenoxyden und ein Dibenzpyrenchinonylen-Thiophen. Auch Aza-kohlenwasserstoffe und Chrysen, Fluoranthen, Rubicen, Coronen usw. sind geprüft worden. — Die Trifluormethyl-Gruppe (Kolloid-Z. **113,** 117 1949) wurde in anthrachinoide, indigoide und thioindigoide Farbstoffe eingeführt. — Für die Herstellung der Schwefelfarbstoffe wird geschwefeltes Tetraäthylendiamin als Schwefelungsmittel empfohlen und seltenere Kohlenwasserstoffe und Azaverbindungen zu ihrer Gewinnung herangezogen. — Neu ist auch die Einbeziehung der unlöslichen Phthalocyanine in die Dienste der Färberei und Druckerei. Dies erfolgt durch Einführung von Sulfogruppen oder von Carboxyl, oder von verküpbaren Resten in die polymere Molekel. Auch ihre Umwandlung in Schwefelfarbstoffe bzw. Azofarbstoffe kommt in Frage. — Farbstoffe besonderer Zusammensetzung sind z. B. saure Anthrachinonfarbstoffe mit den Merkmalen substantiver Farbstoffe. [E. Schirm, Kolloid-Z. **113,** 114 (1949)]. Derart werden wertvolle Wollfarbstoffe auch für die Zellulosefaser brauchbar. — Bereichert wurden die Siriusfarbstoffe durch Dioxazine aus Aminocarbazol oder Aminopyren und Chloranil und aus Aminosalicylsäure usw. — Externe in einem aliphatischen Rest gebundene Sulfogruppen findet man in einem Rosindulin und in einem Gallocyanin. In der Triphenylmethan-Reihe fand das sekundäre Butyl Eingang. — Grundsätzlich neu sind Versuche eine chemische Bindung Faser/Farbstoff zu erreichen: Aus Azofarbstoffen werden lösliche Produkte mit quaternären Ammoniumgruppen hergestellt. Nach der Aufnahme durch die Zellulose werden die Hydroxylgruppen der letzteren mit den quaternären Gruppen beim Erhitzen kondensiert. Das Färben mit Pigmentfarbstoffen siehe Kolloid-Z. **113,** 115 (1949).

Unter den Farbstoffen für Fasern tierischer Herkunft sind die Azofarbstoffe noch immer die wichtigsten. Man beschränkt sich hier auf Verbesserungen älterer Vorschriften und verwertet die heute zugänglichen höheren aliphatischen Alkohole und Säuren. Der Sulfosäurerest wird in verschiedener Weise untergebracht oder abgewandelt (z. B. Dodecylsulfosäure oder die Sulfofluoridgruppe). Die Diazokomponenten sind häufig Sulfosäure und Sulfonylverbindung gleichzeitig, die Kupplungskomponente meistens γ-Säure, oder Azetyl-I-Säure. Ferner spielen einseitig azetylierte Phenylendiamine und der Rest $C_{17}H_{35}$-CO-, sowie die Löslichkeit fördernde Gruppen eine Rolle. Auch verwendet man Phenylendiamine, deren Substituenten am Stickstoff mindestens 12 Kohlenstoffe zählen und Gemische von isomeren Alkylaminen ($C_{6-8}H_{13-17}$) und Diazokomponenten mit Alkylresten von 8 Kohlenstoffen aufwärts. — Farbstoffe, mit denen das Färben bei gewöhnlicher Temperatur möglich ist, erfordern eine für die Löslichkeit verantwortliche Gruppe in der Seitenkette der Kupplungskomponente. — Fortgesetzt wird die Tätigkeit auch im Gebiet der „metallisierbaren" Wollfarbstoffe. (Kolloid-Z. **113,** 111 u. 117, 1949. Benignus). Wertvoll sind in dieser Beziehung die aus p-Propyl(Butyl)-phenol, oder Oxydiphenylenoxyd o. a. erhaltenen Farbstoffe. Auch 1,3-Dioxybenzophenon o. ä. Abkömmlinge des Resorcins (o-Aminophenole mit externer Sulfogruppe), Perinaphthindandione, sowie bestimmte Urethane dienen dem Aufbau von Farbstoffen, die Metallkomplexe zu bilden vermögen. Auch Kadmium, Zink und Quecksilber eignen sich nach neueren Feststellungen für Metallkomplexbildung. Farbstoffen, denen der Sulfosäurerest fehlt, wird das Metall vorher einverleibt. Sie sind in schwach alkalischem Wasser löslich oder werden darin dispergiert verwendet. — Eine Übersicht des gleichen Verfassers (Textilber. **30,** 586, 1949) enthält deutsche und ausländische Veröffentlichungen von 1949 über Farbstoffe für pflanzliche und tierische, sowie für synthetische Fasern und für Azetatkunstseide.

Die vorliegende 4. Arbeit betrifft Farbstoffe für Azetatkunstseide und synthetische Fasern. In die Azo- oder Diazokomponente der Dispersionsfarbstoffe führt man neuartige Substituenten ein: die Nitrilgruppe oder ein über Stickstoff gebundener Fettsäurerest verbessern die Lichtechtheit ihrer Färbungen. Ähnlich wirken Kohlensäureester, oder der extern gebundene Furfurylrest in der Azokomponente. Überhaupt bieten die Art der Substituenten und ihre Stellung reichliche Möglichkeiten für verschiedene Konstitutionen. Dabei spielen die Trifluormethylgruppe (Kolloid-Z. **113,** 117, 1949) und die Reste von Nitroparaffinen eine Rolle. Man findet ferner Abkömmlinge des Diphenyläthers oder der β-Oxynaphtoesäure als passive, und Phosphorsäurereste enthaltende aktive Komponenten. Zahlreich sind die Verfahren, welche sich der verschiedensten Ringsysteme bedienen, auf die Kupplungsfähigkeit aktivierter Methylengruppen abzielen und zu gelben Farbstoffen führen. — Neuartig sind die sog. Selbstkuppler, die eine primäre Aminogruppe und eine durch eine Hydroxylgruppe bestimmte Kupplungsstelle aufweisen. Sie lassen sich auch für Polyvinilazetat anwenden. — Blaue Farbstoffe sind Abkömmlinge des 1,4-Dialkylamino-anthrachinons. Bläulichrot färben die Naphthimidazolchinon-Farbstoffe. — Viele Farbstoffe für Azetatkunstseide eignen sich auch für synthetische Fasern. Verfahren, die ausschließlich zu Farbstoffen für diese letzteren führen, sind selten. Hervorzuheben sind noch Farbstoffe für Polyamide und Polyurethane, bzw. Polyamide, die sich in Farbstoffe umwandeln lassen.

K. Brass (Prag, z. Z. Lindau)

Kadmer, E. H., **Über die Kolloidstruktur der Spinnöle und Schmälzen.** (Mell. Textilber. **32,** 377, 1951). (6,5 S., 15 Abb.).

Die Spinnschmälzen setzen sich zusammen aus der dispersen, inneren Phase (fette Öle, Fettsäuren und Mineralöle), dem Emulgator und dem Stabilisator, und aus der äußeren Phase, Wasser. Von Fettsäuren kommt nur Ölsäure, aber niemals allein, in Frage. Auch leichtflüssige raffinierte Mineralöle können als Schmälzen geeignet sein. Die gleichzeitig oleophilen und hydrophilen Emulgatoren sind entweder Öl-in-Wasser- oder Wasser-in-Öl-Dispersionen. Die Stabilisatoren sind Schutzkolloide, deren Aufgabe hier nicht erläutert zu werden braucht. Die Veröffentlichung von zahllosen Versuchen, photographischen Abbildungen und neuartigen Bildschemen will zu analytischen und praktischen Arbeiten anregen, um zahlenmäßige Grundlagen für die Beurteilung von Spinn-

ölen (-emulsionen) zu gewinnen. Solche Erkenntnisse sollen Maßstab werden für ihre Brauchbarkeit in der Spinnerei und Auswaschbarkeit. Oberflächenspannung, Grenzflächenspannung und Grenzflächenaktivität sollen ähnlich wie bei der Bewertung von Waschmitteln (Kolloid-Z. **113,** 113, 1949) untersucht werden. In subjektiven Anschauungen soll man nicht verharren.

K. Brass (Prag, z. Z. Lindau)

Hees, W., **Ausrüsten und Färben von Polyamidseidengeweben (Nylon und Perlon).** (Mell. Textilber. **32,** 542, 1951). (4,5 S.)

Es wird die Ausrüstung von Geweben aus den synthetischen Polyamidfasern Perlon L und Nylon, vor allem im Hinblick auf die Bedingungen der Thermofixierung (siehe Textilber. **32,** 215, 1951) dargelegt. Faltenbildung, Knittern und Schrumpfen von textilen Erzeugnissen aus synthetischen Fasern können dadurch verhindert werden, daß man diese Erzeugnisse einer Behandlung in der Wärme unterwirft, wodurch die Faser in ihrer Form und Lage fixiert wird. Der Vorgang wird Thermofixierung genannt. Ihr Wesen ist von den Theoretikern der Fasersynthetik (z. B. Mark, F. H. Müller, Brenschede u. a.) geklärt worden. Die beiden Fasern verhalten sich in der Wärme verschieden. Der Plastizitätsbereich liegt für Perlon von 160—195°, für Nylon von 220—240° und die Bereiche der Thermofixierung von 170—195° bzw. 210—240°. Perlon bedarf zu seiner Fixierung einer Temperatur, die demnach weit in den Plastizitätsbereich ($\sim$ 190°) hineinragt, Nylon wird schon bei 210° fixiert. Es genügt 5—8 sek lange Einwirkung dieser Temperaturen auf die spannungsfreien und trockenen Gewebe mittelschwerer Art zu ihrer Fixierung. Die Vorbehandlung der Gewebe kann vorher oder nachher erfolgen. Gefärbt wird mit Dispersions-, Säure-, Chromierungs- und Küpen-Farbstoffen. Über das Färben mit Küpenfarbstoffen referierte ich 1950 in dieser Zeitschrift (siehe Müller, Textilber. **30,** 106, 147, 199, 1949). Findet die Thermofixierung nach dem Färben statt, so verlangt letzteres Farbstoffe, die bis 240° unzersetzlich sind. Nachbehandelt wird zur Verhütung elektrostatischer Aufladung und zwecks Weichmachung.

K. Brass (Prag, z. Z. Lindau)

IX. Biologie und Physiologie

a) Pflanzen- und Tierstoffe und - Strukturen

Heymann, H., F. C. Chan und C. W. Clancy-Oregon, **Verteilungschromatographie des Pigments der roten Augen von Drosophila melanogaster.** (J. Amer. chem. Soc. **72,** 1112, 1950). (5 S.).

Das rote Pigment wurde durch Dialyse von ganzen oder mazerierten Fliegen gegen 30 proz. wäßriges Äthanol + 0,01 n HCl, Entfernen des Alkohols im Vakuum, der Säure durch Ionenaustausch mit Amberlite IR-B, gewonnen. Reinheitskriterien: Extinktion bei 485 mμ, Verhältnis der Extinktionen D bei 265 mμ und 485 mμ (fällt mit steigender Reinheit), Löslichkeitseigenschaften, Anzahl der gefärbten Zonen auf der Verteilungssäule. Adsorption der Pigmente an Amberlite IRC-50 und Elution mit n/10 n HCl führt zu 53 proz. Ausbeute eines Produktes mit $D_{265} : D_{485}$ 2,1 (Rohprodukt 5—10, reinstes Produkt 0,5). Durch Verteilungschromatographie mit Silicagel (Wasser/n-Butanol) erscheinen 10 Substanzen. Ihre Adsorptionsspektren werden vermessen. Die Farbstoffe sind Kationen (Ionophorese in KCl-Agar-Brücke) in saurem Milieu, Anionen in basischem, neutrale Molekeln oder Zwitterionen beim Neutralpunkt. Aus 300000 Fliegen wurden 74 mg eines dunkelroten, hygroskopischen Pulvers erhalten, das Cl und N enthält, aber keinen S oder P.

H. M. Rauen (Frankfurt a. M.)

Allegretti, N., S. Buta und S. Milković-Zagreb, **Thyroxineinfluß auf die durch Thrombin ausgelöste Fibrinogengerinnung.** (Archiv kem. **22,** 207, 1950). (11 S., Orig. deutsch).

Die durch Thrombin ausgelöste Fibrinogengerinnung wird durch Thyroxinzugabe verzögert. Diese Verzögerung nimmt verhältnismäßig mit der Thyroxinmenge und mit der Dauer der vorherigen Berührung von Thrombin mit Thyroxin zu. Die Berührung des Fibrinogens mit Thyroxin ist ohne irgendeinen Einfluß. Dijodtyrosin, Jod und Kaliumjodid in Wasser gelöst beeinflussen in keinem Maße die durch Thrombin ausgelöste Fibrinogengerinnungen. Dagegen zeigen Thyroxin, sowie wässerige Muskel- oder Leberextrakte in Anwesenheit von Jod thyroxinähnliche Wirkung. Durch Thyroxin bewirktes Thrombin wurde mit Jod titriert. Je länger Thrombin in Berührung mit Thyroxin stand, desto größer war der Jodverbrauch. Beim größten Jodverbrauch verliert das Thrombin seine Gerinnungswirkung dem Fibrinogen gegenüber.

E. Matijević (Zagreb)

Keller, R. New York, **Untersuchung elektrischer Phänomene in lebenden Geweben mit Hilfe von lumineszierenden und nicht-lumineszierenden Farbstoffen.** (Anat. Rec. **103,** 133, 1949). ($4^3/_4$ S.).

Mit negativen (Neutralrot, Methylenblau, Malachitgrün, Rhodamin B, Acriflavin) und positiven (Uranin, Aesculin, Primulin, Thiazolgelb, Brillantdianilgrün) Farbstoffen, von denen einige lumineszieren, wurde festgestellt, daß Gewebszellen eines Fisches (Pristella riddlei), von Salamander und Frosch gegenüber dem Serum elektropositiv sind. Die dazwischen liegenden Kapillaren sind schwach positiv. Daraus ergibt sich eine Potentialdifferenz zwischen Serum und Gewebszellen.

H. Rauen (Frankfurt/M.)

Keller, R. und Chiego B., New York, **Vitalfärbung von sich entwickelnden Eiern.** (Protoplasma **39,** 44, 1949). ($10^1/_2$ S.).

Der größte Teil der Oberfläche des unbefruchteten Axolotl-Eies und der „schwarze Punkt" tragen positive Ladung. Der sich entwickelnde Embryo scheint hauptsächlich elektronegativ geladen. Wahrscheinlich trägt die elektrostatische Anziehung und Abstoßung zur Entwicklung bei, obgleich nicht angegeben werden kann, auf welche Weise. Na ist stets positiv geladen, während K als anorganisches Ion in wäßriger Lösung positiv sich in der lebenden Zelle jedoch negativ geladen verhält. Mit Säureviolett in Pikrinsäure wurden gute Kontrastfärbungen lebender Schneckeneier erzielt. Um das sich entwickelnde Ei herum wurden 3 violette Ringe beobachtet. Zwischen diesen und dem Embryo ist der Dotter, ein vierter Ring um den Embryo, dessen Marginalzellen eine weitere Rindenstruktur bilden.

H. Rauen (Frankfurt/M.)

Pirson, A. und Fr. Seidel, **Zell- und stoffwechselphysiologische Untersuchungen an der Wurzel von Lemna minor L. unter besonderer Berücksichtigung von Kalium- und Kalziummangel.** (Planta **38,** 431, 1950) (43 S.).

Die Lage des Minimums der Harnstoffpermeabilität und des Maximums der Plasmolysezeit werden an Wurzeln steril aufgezogener Pflanzen bei K- und Ca-Mangel gleichermaßen verschoben, nur der osmotische Wert wird durch K-Mangel erniedrigt, durch Ca-Mangel erhöht. Physiologisch kann der Ionenantagonismus bei den Versuchsmodellen nicht die ganze Wirkung erfassen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Cholnoky, B. J.-Enkhuizen, **Über einige nekrobiotische Erscheinungen an farbstoffführenden Vakuolen.** (Mikroskopie [Wien] **6,** 91, 1951). (7 S.).

Beim Plasmolysieren werden an Kronblattzellen Zerteilungen der Vakuole, verschiedene Entmischungen und mit molekularen Veränderungen zu erklärende Farbumschläge gefunden; meist bleibt der gelbe Farbstoff koaguliert in der absterbenden Zelle, doch kann er auch molekular dispergiert sein.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Fleckenstein, A. und B. Fettig-Heidelberg, **Die Hemmung der Hitze-Koagulation des Eidotters durch Bienengift und Schlangengifte und die Verhinderung dieses Gift-Effektes durch Phosphatase-Inhibitoren.** (Z. Naturforsch. **6b,** 213, 1951). (4 S.).

Die auch in sehr hohen Verdünnungen erfolgende Hemmung der Koagulation kann nicht direkte Folge einer Dehydrasewirkung sein, sondern die Hemmung resultiert aus der Aufspaltung eines für die Dotterkoagulation wichtigen Phosphats.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Schmidt, W. J.-Gießen, **Polarisationsoptik und Feinbau der „Kästchenzellen" blauer Federäste.** (Z. Naturforsch. **6b,** 223, 1951) (3 S.)

Die Färbung beruht nach dem Prinzip eines trüben Mediums auf schwammiger Struktur verhornter Tonofibrillen, deren Formdoppelbrechung positiv zur Tangente des Querschnittes ist.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Drawert, H., und Ch. Thilke-Jena, **Protoplasmatische Studien an Erineum nervisequum auf Fagus silvatica.** (Protoplasma **40,** 200, 1951). (5 S.).

In den bei der Filzgallenbildung auftretenden blattoberseitigen Keulenhaaren nimmt der osmotische Druck gegenüber anderen Oberhautzellen von ungefähr 14,3 auf 6 at ab, wird die Toluidinblau-Speicherung herabgesetzt und sind vorher vorhandene, Säurefarbstoffe (Indigokarmin, Säurefuchsin, Prontosil) speichernde Vakuolen verschwunden (also vollkommene chemische Wandlung des ganzen Protoplasten).

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Höfler, K., und H. Schindler-Wien, **Vitalfärbung von Algenzellen mit Toluidinblaulösungen gestufter Wasserstoffionenkonzentration.** (Protoplasma **40,** 137, 1951). (15 S.).

Mit dem erst bei p_H 10—11 umschlagenden basischen Farbstoffe wird die Vitalfärbungsschwelle bei den zahlreichen geprüften Arten bei sehr verschiedenen p_H-Stufen, also unterschiedlichen prozentualen Verteilungen von Farbionen und -molekeln nachgewiesen. Besonders weit, bis in den schwach sauren Bereich, reicht die Farbschwelle bei bestimmten Kieselalgen; für die hier beobachteten sattblauen Körnchen (Kügelchen) im außervakuolären Plasma wird Ionenpermeabilität sicher ausgeschlossen, die Farbstoffaufnahme dürfte vielmehr von dem geringen Anteil undissoziiert gebliebener Salzmolekeln herrühren und Stellen maximalen Speichervermögens bezeichnen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Bejdl, W.-Wien, **Der Einfluß von Ultraschallwellen auf die Entwicklung von Froscheiern und auf die Zellteilung der Eier des Pferdespulwurms mit besonderer Berücksichtigung der Grenzflächenspannungen.** (Protoplasma **40,** 54, 1951). (22 S.).

Von Ultraschall ausgelöste endotherme Vorgänge können physiologische Reaktionen steigern, aber auch Um- und Entladungen mit irreversiblen Folgen hervorrufen. In weiter entwickelten Geweben werden Quellungen und anschließend Schrumpfungen der Kerne und Vakuolisierung des Plasmas gefunden. Durch Hydratationen und Dehydratationen werden Mitosen gestört.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Zeiger, K., H. Harders und W. Müller-Hamburg, **Der Strugger-Effekt an der Nervenzelle.** (Protoplasma **40,** 76, 1951). (9 S.).

Auf dem Höhepunkt der Speicherung wird Akridinorange reversibel vor allem an ribonucleotidhaltigen Stellen des Zytoplasmas und entsprechend dem Nissl-Bild gelagert. Letal geschädigte und tote Zellen speichern zum Unterschied von ungeschädigten innerhalb bestimmter Beobachtungszeiten irreversibel gegenüber adsorptionsverdrängenden physiol. Salzlösungen. UV-Bestrahlung beeinflußt Intensität und Dauer der Speicherung und begünstigt die Freilegung von Nucleotiden aus ihrer Proteinbindung.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Härtel, O.-Graz, **Ionenwirkung auf die Kutikulartranspiration von Blättern.** (Protoplasma **40,** 107, 1951). (30 S.).

n/50-Salzlösungen in alkalischer bis neutraler Reaktion verstärken die Erscheinung in den Kationenreihen Li<Na<K und Ca<Sr<Ba resp. mehrfach Li<Ca<Al (Adsorptionsreihe oder Kutikulartyp, gegenübergestellt dem Quellungstyp der lyotropen Folge); bei Anionen wird manchmal Cl>Br>I, häufiger Zitrat<Tartrat<SO_4<Cl<Br<NO_3<I<CNS gefunden. Bei saurer Reaktion sind die Reihen umkehrbar; ferner hängt ihre Richtung von der Konzentration der Salzlösungen ab (über einen größeren Konzentrationsbereich in wellenförmiger Kurve), und zwar Kat- und Anionen bei verschiedener Konzentration. Meist stimmen Eintauchversuche mit jenen des Aufsaugens mit dem Verdunstungsstrom überein. Die durch Salze bedingte Veränderung der kutikularen Verdunstung ist nach Auswaschen weitgehend reversibel. Die Deutung ergibt sich durch Annahme der Beherrschung der Erscheinung durch einen umladbaren Ampholyten (Mitwirkung lebenden Plasmas scharf ausgeschlossen). An M. Meyers leptonischem Bauplan kutinisierter Schichten (ebenda 29, 552, 1938) werden als Ionenwirkungen Quellungen der Membrankolloide oder Poren-

effekte angenommen; bei Vorkommen mehrerer verschieden quellbarer Substanzen nebeneinander müssen durch Entquellen Porenwege freigelegt oder Diffusionswiderstände vermindert, durch Quellung der umgekehrte Einfluß ausgeübt und je nach der Porenweite der Ioneneinfluß modifiziert (Verdunstung nach Maßgabe des Hydratationsgrades) oder wenig verändert werden (Quellungstyp). Beide Typen werden also gleichermaßen im wesentlichen durch die Dampfdruckisotherme und ihren Einfluß auf graduelle Unterschiede der Porenweite reguliert.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Kanngießer, W.-Hann.-Münden, **Über die polarographische Aufnahme von Proteinen.** (Hoppe-Seylers Z. **287,** 147, 1951).

Bei anodisch polarographischer Untersuchung in einer aus 1 Teil n/10 H_2SO_4, 1 Teil n/12,5 KJ und 3 Teilen H_2O bestehenden Grundlösung wurden für verschiedene Eiweißkörper (β-Lactoglobulin, Serumalbumin, Serum-, γ-globulin, Fibrinogen) charakteristische Kurvenbilder erhalten, deren Stufen nach Harnstoff-Hitzedenaturierung der Proteine eine allgemeine Abflachung erfahren.

H. E. Schultze (Marburg/L.)

Bennhold, H., H. Ott u. E. Kallee-Tübingen, **Über die Azorubinbindung an Humanserum.** (Hoppe-Seylers Z. **287,** 185, 1951).

Das mit der chromatographischen Methode von Westphal, Gedigk und Meyer (Hoppe-Seylers Z. **285,** 36, 1950) im angefärbten Serum nach Al_2O_3-Behandlung bestimmte Azorubinbindungsvermögen läuft bei normalen und pathologischen Seren weitgehend mit dem Albumingehalt parallel. Dieser wird elektrophoretisch bestimmt, da die Salzfraktionierung nach Howe oder Majoor das Serumalbumin nicht spezifisch genug erfaßt. Bisher hat sich auf Grund der Farbbindung noch kein Anhalt dafür ergeben, daß ein qualitativ verändertes Albumin in hochpathologischen Seren vorkommt. Daß für die auf 1 g Protein bezogene spezifische Azorubin-Bindefähigkeit keine vergleichbaren Werte erhalten werden können, beruht auf der methodisch bedingten Konkurrenz zwischen Al_2O_3 und Albumin um die Farbstoffbindung, derzufolge die spezifische Azorubin-Bindefähigkeit vom Albumingehalt der Seren abhängt.

H. E. Schultze (Marburg/L.)

Scatchard, G., I. H. Scheinberg u. S. H. Armstrong jr. — Cambridge, Mass., **Physikalische Chemie der Proteinlösungen. IV. Die Bindung von Clorionen durch menschliches Serumalbumin.** (J. Amer. Chem. Soc. **72,** 535, 1950). **V. Die Bindung von Rhodanionen durch menschliches Serumalbumin.** (J. Amer. chem. Soc. **72,** 540, 1950).

Zur Ermittlung der Cl'-Bindung durch Humanalbumin werden folgende Verfahren benutzt: 1. Die Gleichgewichtsanalyse und Bestimmung der NaCl-Verteilung außerhalb und innerhalb eines Albumin enthaltenden Zellophanschlauches durch Leitfähigkeitsmessung. 2. Die Bestimmung der elektromotorischen Kraft einer Konzentrationskette mit Ag-AgCl-Elektroden, die in 2 Halbzellen mit höchstens um 0,1% differierenden NaCl-Lösungen eintauchen, von denen die eine zusätzlich Albumin enthält. — Die für isoionisches Albumin gefundenen Meßwerte führen zur Errechnung von 11 Gruppen im Albuminmolekül, die Chlorionen mit einer Affinitätskonstanten von 44 zu binden vermögen. Anstelle der 11 Gruppen könnten aber auch nur 10 Gruppen mit der Konstanten 44 und außerdem 30 andere mit der Konstanten 1,1 für die Cl'-Bindung in Frage kommen. Bei p_H 3,2 werden wesentlich mehr als 11 Chloridionen von der Albuminmolekel gebunden. Die Bindung gehorcht dem Massenwirkungsgesetz, wenn die elektrostatischen Effekte der gebundenen Ionen berücksichtigt werden.

Mit Hilfe der Dialysiermethode und des bereits in der vorstehenden Arbeit benutzten Verfahrens der Bestimmung der E.M.K. in Rhodanid-Rhodanid-Albumin-Konzentrationsketten mit Ag-AgSCN-Elektroden wird experimentell nachgewiesen, daß 40 Rhodanionen von 1 Albuminmolekel gebunden werden. Die Ergebnisse sind am besten mit der Annahme von 10 Gruppen je Albuminmolekel mit der Affinitätskonstanten 1000 und 30 Gruppen mit der Konstanten 25 für die Rhodanidbindung vereinbar. Somit scheinen für die Reaktion mit Rhodanid und Chlorid dieselben beiden Gruppenarten des Humanalbumins in Frage zu kommen, deren Konstanten $k\mathring{a}^0/k\mathring{a}^0$ in beiden Fällen im Verhältnis 1 : 40 stehen. (Vgl. vorstehendes Referat).

H. E. Schultze (Marburg/L.)

Tanford, Ch.-Boston, Mass., **Herstellung und Eigenschaften von Serum- und Plasmaproteinen. XXIII. Wasserstoffionengleichgewichte in nativen und modifizierten menschlichen Serumalbuminen.** (J. Amer. chem. Soc. **72,** 441, 1950).

Aus mit Hilfe der Wasserstoffelektrode aufgenommenen Säure-Base-Titrationskurven von Humanalbuminen, die durch Kristallisation in Gegenwart von Decylalkohol oder über die dimere Hg-Verbindung gereinigt wurden, geht hervor, daß die H•-Aufnahme im p_H-Bereich 2—12 praktisch vollständig reversibel ist. Die Titrationskurven des nativen Albumins entsprechen weitgehend ihrer Aminosäure-Zusammensetzung mit der Einschränkung, daß die Titrationskurve nur 100 basische N-Gruppen je Mol anzeigt, während die chemische Analyse (Brand, Ann. N. Y. Acad. Sci., 47, 210, 1946) 107 ergab. Die unter Berücksichtigung der elektrostatischen Ioneneffekte ermittelten Dissoziationskonstanten ($p_{k\,0}$) betragen für die vorhandenen 106 Karboxylgruppen: 4·0, für 16 Imidazolgruppen: 6.10, für 4 α-Aminogruppen: 8.0, für 56 ε-Aminogruppen: 9.4 und für 18 phenolische OH-Gruppen: 9.6. Die aus diesen Daten für nicht modifiziertes Humanalbumin errechnete theoretische Titrationskurve stimmt mit der experimentellen gut überein. Von ihr weicht die für ein kristallisierendes Jodalbumin (17 Atome Jod in einer Molekel Humanalbumin) ermittelte Titrationskurve nur sehr wenig ab. Durch Einführung von Guanidinresten wird dagegen die Kurve im Gebiet p_H >8 stärker verschoben. Die errechneten Punkte der Guanidyl-Albuminkurve lassen sich mit den gemessenen gut zur Deckung bringen, wenn die zuvor angeführten Konstanten zugrunde gelegt, an Stelle der ε-Aminogruppen jedoch Guanidingruppen eingesetzt werden.

H. E. Schultze (Marburg/L.)

Hughes, W. L. u. R. Straeßle-Boston, Mass., **Herstellung und Eigenschaften von Serum- und Plasmaproteinen. XXIV. Jodierung von menschlichem Serumalbumin.** (J. Amer. chem. Soc. **72,** 452, 1950).

Bei der Jodierung von kristallisiertem menschlichem Serumalbumin in der Kälte spielen sich verschiedene Substitutions- und Oxydationsreaktio-

nen ab, deren Verlauf weitgehend vom pH und der Jod- bzw. Jodidkonzentration abhängt. Die Sulfhydrylgruppe des Albumins wird durch geringste Jodmengen sofort oxydiert. Es folgt die Substitution der 3,5-Stellen in den Tyrosinresten, und zwar werden 70% der vorhandenen 18 Tyrosingruppen in Dijodtyrosingruppen überführt, bevor die Jodierung anderer Aminosäurereste, besonders die der Histidingruppen einsetzt. Durch Einwirkung großer Jodmengen (150 Mole Jod auf 1 Mol Albumin) wird ein Jodalbumin mit 64 Atomen Jod im Albuminmolekül erhalten, in dem alle 18 Tyrosingruppen und wahrscheinlich die meisten der vorhandenen 16 Histidingruppen substituiert sind. Außer der Oxydation von Cysteinresten führen Nebenreaktionen unter der Einwirkung großer Jodmengen bei $p_H \sim 10{,}0$ zu einer oxydativen Zerstörung der Tryptophanreste und einer Bildung von Jodat. — Für die Gewinnung von Jodalbuminen, die aus verd. Alkohol kristallisierbar sind, ist es wesentlich, nicht mehr als 15 Atome Jod einzuführen, was bei p_H 9—9,5 in Gegenwart von Carbonat oder Borat, bei Eiweißkonzentrationen von 2—5% und bei einer Reaktionstemperatur von 0° gelingt. Jodierte Humanalbumine mit weniger als 10 Atomen Jod im Molekül lösen sich noch in elektrolytfreiem H_2O, während Albumine mit mehr Jod in Abhängigkeit vom Jodgehalt zunehmend unlöslicher werden.

H. E. Schultze (Marburg/L.)

Keller, – R. New York, **Weitere Versuche in der Elektromikroskopie.** (Exper. Medicine and Surgery **8**, 221, 1950). (5 S.).

Verf. schlägt vor, eine Liste einiger hundert basischer und saurer, gefärbter und ungefärbter Substanzen aufzustellen, die die alten Anionen- und Kationenreihen von Hofmeister, Spiro und Höber ersetzen sollen. Mit diesen Substanzen soll dann festgestellt werden können, welche Ladungen Gewebs- bzw. Zellelemente aufweisen. Zur Aufstellung dieser Liste soll die Beobachtung herangezogen werden, daß sich viele Substanzen in wäßriger Lösung in verschiedenen Konzentrationen, auf Filtrierpapier aufgetropft, verschieden verhalten. Biologisch negative Verbindungen, die in lebenden Zellen elektropositiv geladene Bezirke besetzen, wandern auf dem Papier nur eine kurze Strecke mit dem Lösungsmittel und werden sogleich adsorbiert. Elektropositive Farbstoffe wandern dagegen mit dem Lösungsmittel weiter.

H. Rauen (Frankfurt/M.)

Kohn, H. J., – Oak Ridge, **Veränderungen im Blutplasma von Meerschweinchen während des akuten Bestrahlungssyndroms.** (Amer. J. Physiol. **162**, 703, 1950).

Die Reaktion von Meerschweinchen auf ionisierende Strahlung ist interessant, weil diese Tiere die sensibelsten der bis jetzt untersuchten Säugetiere sind. Es wurde deshalb die Veränderung des Gehaltes von Glukose, Chlorid, Gesamteiweiß, Albumin-Globulin-Quotient, Nichteiweiß-N und Gesamtcholesterin im Plasma während der Woche nach einer einzigen Röntgenbestrahlung des gesamten Tieres von 250 KV untersucht. Die Veränderungen kamen in zwei Zeitperioden. Die erste begann einen Tag nach der Bestrahlung, die zweite 3—4 Tage später, mit Beginn der ersten schweren Symptome. Nach 200 r, die etwa der LD_{50} entsprechen, stieg die Glukose um 60 mg% während des ersten Tages und fiel langsam während der folgenden fünf Tage ab. Der Nichtprotein-N stieg während fünf Tage um 10 mg% an. Der Albumin-Globulin-Quotient stieg vom Normalwert 3,1 auf 4,5 während der ersten zwei Tage und fiel in den folgenden drei auf den Normalwert zurück. Der Anstieg war auf Nichtprotein-Material zurückzuführen, das sich aus dem Plasma mit Äther nicht extrahieren ließ. Der Gesamt-N-Spiegel fiel etwa 1 g% vom fünften bis siebten Tage. Die Cl-Konzentration war um 50 mg% während des dritten bis fünften Tages erhöht, ebenso Cholesterin um 20 mg% während des vierten bis fünften Tages.

H. Rauen (Frankfurt/M.)

X. Nahrungsmittel (einschließlich Gärungserzeugnisse)

Piskur, M. M.-Chicago, Ill., **Jahresbericht über die Literatur der Fette, Öle und Seifen.** I. (J. Amer. Oil Chem. Soc. **28**, 198, 1951). (17 S.). II. (**28**, 246, 1951). (21¼ S.).

Eine nach Sachbereichen gegliederte textliche Darstellung der verschiedenen Problemkreise unter vielfältigem Hinweis auf Buch-, Zeitschriften- und Patentliteratur aus den späten Monaten d. J. 1950 und den frühen d. J. 1951.

L. Hock (Marburg/L.)

XVII. Laboratoriumsverfahren

a) Methoden und Geräte

Weir, Ch. E.-Washington, **Eine Hochdruckapparatur für Kompressibilitätsuntersuchungen und ihre Anwendung bei Messungen an Leder und Kollagen.** (J. Res. Nat. Bur. Stand. **45**, 468, 1951). (8 S.).

Eine Apparatur wird beschrieben, mit der Volumenänderungen von festen Körpern und Flüssigkeiten zwischen 1000 und 10000 Atm. gemessen werden können. Die Kompression von Leder zwischen 2000 und 10000 Atm. ist angenähert 7%. Sie läßt sich in Abhängigkeit vom Druck durch eine kubische Gleichung darstellen, deren Koeffizienten angegeben werden. Die Kompression ist relativ wenig vom Feuchtigkeitsgehalt, von der Gerbungsart und Probewahl abhängig.

G. Haase (Frankfurt/Main)

Wilsdorf, H.-Pretoria, **Röntgenoptik mit Kristallreflektoren.** (Naturwiss. **38**, 250, 1951). (9 S.).

Der Bericht behandelt grundlegend das Abbilden an zylindrisch und an doppelt gekrümmten Kristallen wie durch Totalreflexion und mit Hilfe des Brechungseffekts und schließt mit einer Besprechung des Standes der Röntgenmikroskopie für sichtbares Licht und Elektronen undurchsichtiger Objekte.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Für die Schriftleitung verantwortlich: Für Originalarbeiten Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn und für Referate Prof. Dr. Lothar Hock, Marburg/Lahn
Anzeigenverwaltung: Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West, Georg-Speyer-Str. 76
Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35 — Lizenz Nr. US-W-2040
Satz und Druck bei W Carl Winter, Darmstadt

Autoren-Register

zur Kolloid-Zeitschrift, Bd. 124 und 125 (1951/52)

O. = Originalarbeit, **R.** = Referat, **B.** = Bücherbesprechung, **S.** = Sammelbericht, **T.** = Tagungsbericht, **P. S.** = Patent-Sammelber., **W. K.** = Wissenschaftlicher Kurzbericht. Die erste, fette Zahl zeigt den Band (**124** oder **125**) an, die zweite die Seitenzahl

Addink, N. W., Fehlordnungsgrad von Kristallen. **R. 125,** 180
Adler, F. T. u. a., s. M. Wales
Aenelt, E. R., Stärke, Stärkesirup, -zucker. Bd. 53. **B. 125,** 178
Agar, H. D. u. a., s. P. K. Mulvany
Agster, A. s. P. Heermann
Akulow, N. S. und N. N. Mirjassow, Plast. Deform. ferromagnet. Krist. **R. 125,** 181
Alexander, A. E. s. C. W. Cumper
Alfrey, T. jr. u. a., s. A. J. Guzzetti
Allegretti, N., S. Buta und S. Milkovic, Fibrinogengerinnung. **R. 125,** 189
Amero, R. C., Fullererde. **R. 125,** 182
Ames, J., T. L. Cottrell u. A. M. D. Sampson, Kristalloberflächen, elektronenmikr. **R. 124,** 50
Andresen, A., Kautschuk-Füllstoffe. **R. 124,** 186
Anonym, Wislicenus, Nachruf. **R. 125,** 179
v. Antropoff, A., Die Adsorption von Gasen von kleinsten bis zu höchsten Drucken. **O. 125,** 40
Armstrong, S. H. jr., s. G. Scatchard
A. S. T. M. Committee-D-2. Petroleum Products and Lubricants (A. S. T. M. Standard-Vorschriften für Erdölprodukte und Schmiermittel). **B. 124,** 47
A. S. T. M. Standards on Electrical insulating Materials. Isolierstoffe. Normen. **B. 125,** 177
Auerbach, R., Über konzentrierte Gallerten. **W. K. 124,** 44
— Über den Binnendruck der Atomkerne. **W. K. 124,** 115
— Über elektrokinetische Gravitationspotentiale. **W. K. 124,** 176
— Kosmologische Dispersoidik. **W. K. 125,** 175
— Berichtigung: **125,** 60
Auerswald, W. und H. Bornschem, Serumproteine, Ultraschall. **R. 124,** 64
Austerweil, G. V., Ionenaustauscher, grunds. Begriffe. **R. 125,** 124

Baas, G. s. G. W. Rathenau
Bagge, E. und Fr. Becker, Nebeltropfen i. Wilsonkammer. **R. 125,** 183
Bahr, G., Kollagenfibrillen-Befunde. **R. 124,** 124
Balduin, H. und P. Wieden, Verfärbung von Aktivtonen bei Beladung mit organischen Dämpfen. **W. K. 125,** 173
Banerji, B. K., Contact angle of water on paraffin wax. **W. K. 124,** 45
Beall, G. und L. Jörgensen, Zellulose, Grundmoleküle. **R. 124,** 121
Becherer, G., Gefügeänderungen aus Reibungszahl. **R. 124,** 121
Bechtel, W. G., Maisstärke-Gel. **R. 124,** 53
Becker, Fr. u. a., s. E. Bagge
Becker, R., Vorstufe zur Theoretischen Physik. **B. 124,** 183
Bejdl, W., Froscheier, Ultraschall. R. **124,** 125
— Froscheier, Ultraschall. **R. 125,** 190
Bekow, G. u. a., s. E. Bagge
Bennhold, H., H. Ott und E. Kallee, Humanserum, Azorubinbindung. **R. 125,** 191
Bergstermann, H., Narkose, Lipoidtheorie. **R. 124,** 126
Berl, W. G., Physical Methods in Chemical Analysis, Bd. 1 (Physikal. Method. i. d. analyt. Chemie). **B. 125,** 123
Beyersdorfer, K., Graphitoxydruß. **R. 124,** 120
Bezmann, I. I. u. a., s. F. J. Honn
Biebl, R., Zellphysiologie, Gemüsepflanzen. **R. 124,** 60
Blake, P. D., Pulver, Oberflächengrößen. **R. 125,** 184
Blow, C. M., Positex-Latex. **R. 124,** 59
Boardman, N. K. und M. Lipson, Wolle u. Methacrylsäureamid. **R. 125,** 187
de Boer, F., J. H. van Santen und E. J. W. Verwey, Spinelle, Gitterenergie. **R. 124,** 120
Boerner-Patzelt, D., Fluoreszenz v. Geweben. **R. 124,** 126
Bonhoeffer, K. F. und U. F. Frank, Eisen, Passivierung und Aktivierung. **R. 125,** 62
Booij, H. L., Neuere Untersuchungen über Koazervate von Seifen. **O. 125,** 21
Borchert, R. und J. G. Helmcke, Fluorochromierung v. Zellen. **R. 124,** 192
— und W. Jubitz, „Infrarotstrahler" zur Erwärmung, Trocknung und Aushärtung für die Lack-, Textil- u. a. Industrien, sowie für die Strahlentherapie. Bd. 5. **B. 125,** 61
Botden, Th. P. J. und F. A. Kröger, Energieleitung in Wolframaten usw. **R. 124,** 186
Boureille, A., s. P. Merrille
Bovey, F. A. und I. M. Kolthoff, Emulsionspolymerisation, Styrol. II. **R. 124,** 55
Bradford, E. B. u. a., s. R. E. Dillon
Le Bras, J., Elements de science et de technologie de caoutchouc (Grundzüge der Kautschukwissensch. u. -Technol. **B. 124,** 184
Brauer, G. M. u. a., s. R. Wiley
Braunitzer, G., s. G. Schramm
Bregmann, J. I., s. H. P. Gregor
Breitenbach, J. W., s. H. P. Frank
— und H. P. Frank, Polystyrol, osmot. u. Quellung. **R. 125,** 127
— A. J. Renner, H. P. Frank und E. Kindl, Viskosität u. Molgew. Polystyrol. **R. 124,** 55
— und A. J. Renner, Polystyrollösungen. **R. 125,** 63
Brønsted, H. V. und F. E. Carlsen Schwammgemmulae. **R. 124,** 124
Bürgin, A. s. H. Mühlemann
Burr, G. O. u. a. s. V. L. Schneider
Buta, S. u. a., s. N. Allegretti
Buzagh, A., Über den Zusammenhang zwischen Adhäsion und Stabilität disperser Systeme. **O. 125,** 14

Calvet, E. und P. H. Hermans, Zellulose, Kristallisationswärme. **R. 124,** 123

Carman, P. C. und P. Malherbe, Pulver. **R. 125,** 184
Chapiro, A., Vinylverbindg., γ-Stralpolymerisat. **R. 124,** 56
Charmandarian, M. O. und N. N. Andronikova, Eisenhydroxydlösungen. **R. 125,** 185
Chan, F. C. u. a., s. H. Heymann
Chédin, J., Einige Gesichtspunkte zur Nitrierung der Zellulosefasern. (Zugänglichkeit der Fasern für nitrierende Agentien). **O. 125,** 65
Chiego, B. s. R. Keller
Cholnoky, B. J., Vakuolen, nekrobiotische Ersch. **R. 125,** 190
Cines, M. R., Ruß, gummitechn. **R. 125,** 183
Clancy, C. W. u. a., s. H. Heymann
Cleveland, F. C. u. a. s. R. W. Kerr
Collins, F. C., Diffusion bei Reaktionen **R. 125,** 180
Conseiller, Y. und J. Duclaux, Makromolek. Lösungen I. Elastizität. **R. 124,** 58
Cornely, B., Das Färben von Papier. **B. 124,** 48
Cottrell, T. L. u. a. s. J. Ames
Cumper, C. W. und A. E. Alexander, Proteine, Oberflächenchemie von. **R. 125,** 184

Dahlstrom, D. A., Fliehkraftabscheider. **R. 124,** 128
Dainton, F. S. und K. J. Ivin, Polymerisation, Entropie u. Enthalpie. **R. 125,** 126
DallaValle, J. M., C. Orr, jr. u. a., Faserdurchmesser, Bestimmg. **R. 124,** 58
Danckwerts, P. V., Diffusion bei bewegl. Grenzfläche. **R. 125,** 182
Daubert, B. F. u. a. s. F. J. Honn
Davidson, A. E. u. a. s. D. W. Graig
Dawidenkow, N. N., I. S. Shakowskaja u. W. A. Shurawlew, Elastizitätsmodul u. Verdrehung. **R. 124,** 191
Dawihl, W., Metallpulver, Sinterung. **R. 124,** 62
— und K. Schröter, Hartmetallegierungen, Sinterung. **R. 124,** 127
Deuel, H., Organische Derivate von Tonmineralien, **O. 124,** 164
— und J. Solms, Über die Elektrolytkoagulation von wasserlöslichen Polysacchariden und anderen Hochpolymeren. **O. 124,** 65
Dexter, F. D. und G. J. Dienes, Extrusion v. viskoelast. Material. **R. 125,** 62
Diannelides, Th., Zellphysiologie, Schließzellen, **R. 124,** 124
Dienes, G. J. s. F. D. Dexter
— u. a. s. A. J. Guzzetti
Dietz, T. J. und J. E. Hansen, Kunstkautschuke. **R. 125,** 62
Dikhoff, J. s. F. A. Kröger
Dillon, R. E. L. A. Matheson und E. B. Bradford, Latexteilchen, Sintern. **R. 125,** 186
Dobry, A., Elektro-Viskositäts-Effekt. **R. 124,** 51, **O. 125,** 43
Dole, M. und I. L. Faller, Hochpolymere, Wasserbindung. **R. 124,** 58
Drawert, H., Prontosil als Vitalfarbst. **R. 124,** 63
— und Ch. Tilke, Protoplasmat. Studien. **R. 125,** 190
Drucker, D. C. s. F. D. Stockton
Duclaux, J. s. Y. Conseiller
— Kondensation, organ. u. anorg. **R. 125,** 63
Dunning, H. N. s. E. R. Washburn
Dupon, H. F., Bibliogr., agrikulturkundl. **R. 124,** 61

Ebert, A. s. E. Rüst
Ebert, L., Schmelzpunkt, Theorie. **R. 125,** 182
Eder, Th., Schlämmethoden, Trennschärfen. **R. 124,** 64
Eichborn, J. L., v., Benetzung v. Metall d. Wasser. **R. 125,** 183
Eirich, F. s. S. Newman
Ekwall, P., Oberflächenchemische Studien der Reaktion zwischen Aluminiumionen und Fett- bzw. Harzsäuren. **O. 125,** 129
Erbring, H., Bericht über die 15. Hauptversammlung (die 2. Arbeitstagung seit Wiedergründung) der Kolloid-Gesellschaft am 29. und 30. September 1951 in Köln. **O. 124,** 129
— und W. Wulf, Die papierchromatographische Analyse als Hilfsmittel zur Erforschung pflanzlicher Inhaltsstoffe. I. Die Inhaltsstoffe von Hydrastis canadensis (zugleich als Beitrag zur Papierchromatographie der Alkaloide Berberin, Hydrastin, Hydrastinin, Canadin). **O. 125,** 99
Evans, A. und C. Q. Keiller, Bituminöse Emulsionsfilme. **R. 125,** 124
Everett, D. H., Adsorption II + III. **R. 124,** 50
Eyring, H. s. C. E. Reese

Fauss, R. s. G. Scheibe
Fettig, B. s. A. Fleckenstein
Fischer, H., Metallkristalle, IV. Fremdstoffeinfluß. **R. 124,** 63
— Pflanzenzellen, Altern. **R. 124,** 123
— H. Matschke und F. Pawlek, Metallkristalle. V. **R. 124,** 62
Fleckenstein, A. und B. Fettig, Eidotter, Koagul. **R. 125,** 190
Follet, A. E. s. Ch. F. Fryling
Fowler, J. A., A. G. H. Michie und T. Vickerstaff, Baumwolle, Färben. **R. 124,** 60
Frank, H. P. und J. W. Breitenbach, Polystyrole, Molgew. **R. 125,** 127
Frensh, D. und R. L. McIntire, Dextrine V. u. VI. n. Schardinger. **R. 124,** 187
Frey-Wyssling, A., Zellulosemikrofibrillen. **R. 125,** 64
— und R. Frey, Tunicin im Elektrmikr. **R. 124,** 123
Fröhlich, H. G., Färben von Wolle. **R. 124,** 59
Fryling, Ch. F. und A. E. Follet, Emulsionspolymerisation, Aktivatore. **R. 124,** 54
Fuchs, O. Hochpolymere, Fraktionierung. **R. 124,** 189
Fulda, W. und H. Ginsberg, Tonerde und Aluminium. (Ergebnisse und Erfahrungen aus der Betriebspraxis 1920—1950.) I. Teil: Die Tonerde. **B. 124,** 119

Gebelein, H. und H. J. Heite, Statistische Urteilsbildung. **B. 124,** 184
Gee, G., J. Stern und L. R. G. Treloar Volumändrg. beim Strecken v. Naturgummi. **R. 124,** 122
Germ, H., Plasmasystrophe. **R. 124,** 125
Ghosh, S. s. S. N. Tewari
Ginsberg, H. s. W. Fulda
Glanzmann, R. s. R. Signer
Glegg, R. E., Zellulose, Oxydation. **R. 124,** 121
Gnamm, H., Lösungsmittel und Weichmachermittel. **B. 124,** 48
Gortner R. A., Outlines of Biochemistry. (Abriß der Biochemie). **B. 125,** 61
Graig, D. W., E. Davidson u. a., Vulkanisation Kautschuk. II. III. IV. **R. 124,** 187

Gregor, H. P., J. I. Bregman u. a., Ionenaustauschharze. I. **R. 124,** 122
Griessbach, R., Austausch-Adsorbentien i. d. Lebensmittelindustrie. **B. 125,** 179
de Groot, S. R., (Thermodynamik nicht umkehrb. Vorgänge). **B. 125,** 176
Großfeld, H. D., Gewebekultur, Zellpermeabilität. **R. 124,** 124
Grubitsch, H., Platin, Oxydschicht. **R. 124,** 50
Guillemin A. u. J. Vincent, Paraffine, Aromatisierung. **R. 124,** 51
Gundrum, L. J. u. a., s. I. A. Wolff
Günther, F., Meßgenauigk. röntgenogr. Feinstruktur. **R. 124,** 63
Guzzetti, A. J., G. J. Dienes und T. Alfrey jr. Phenolharze, rheolog. Eigensch. **R. 124,** 189
Gyani, B. P., Adsorption u. chem. Reakt. II. **R. 124,** 49

Haas, H. und D. Teves, Zellstoffe, Molekulargewichtverteilung. **R. 125,** 186
Hadwiger, H., Kettenmoleküle, statist. Theor. **R. 125,** 63
Hagen, C., H. H. Rust und F. Lebowsky, Diffusion, Einwirk. v. Ultraschall. **R. 124,** 120
Halder, R., Ölprüfmaschinen. **R. 124,** 128
Hansen, A. und P. Holm, Maul- und Klauen-Virus. **R. 124,** 126
Hansen, J. E., s. T. J. Dietz
Harders, H. s. K. Zeiger
Harisaki, J., s. N. Sata
Harper, M. J. und M. Ritschie, Latent. Bild in Thaliumbromid. **R. 125,** 182
Härtel, O., Kutikulartranspiration. **R. 125,** 190
— Gr. Kenda und Fr. Weber, Myelin-Figur, aus Drüsenhaaren. **R. 124,** 126
Hartmann, J. Fr., Elektr.-Mikroskopie Myelinscheide. **R. 124,** 125
Hartmann, Fr. und G. Schuhmacher, Serumeiweiß, elektrophoret. Unters. **R. 124,** 63
Haul, R., H. H. Rust und J. Lützow, Verteilungssatz u. Ultraschall. **R. 124,** 120
Hauser, E. A., s. W. A. Weyl
Heck, C., Eisenschichten, aufgedampfte. **R. 124,** 50
Heermann, P. und A. Agster, Färberei, textilchem. Untersuch. **B. 125,** 177
Hees, W. Polyamidseidengewebe. **R. 125,** 189
Hein, F., Chemische Koordinationslehre. **B. 124,** 47
Heite, H. J. s. H. Gebelein
Hellingman, J. E. u. a. s. F. A. Kröger
Helmke, J. G. s. R. Borchert
Hénin, S. und O. Robichet, Bodenfrost. **R. 124,** 126
Herak, J. und B. Tezak, Koagulationsprozesse. II. **R. 125,** 185
Hermans, P. H. Zellulose, Kristallinität. **R. 125,** 127
— s. E. Calvet
Heuser, E., Zellulose Kinetik v. Reakt. **R. 124,** 52
Heymann, H., F. C. Chan und C. W. Clancy, Pigment, Augen v. Drosoph. **R. 125,** 189
Hipp, N. J. s. L. Hougen
Höber, R., Physikalische Chemie der Zellen und Gewebe. **B. 124,** 184
Hobson, P. N. und W. J. Whelan, Stärke. X. Synth. u. Abbau. **R. 124,** 53
— W. J. Whelan und S. Peat, Stärke, 12+13, Synthese u. Abbau. **R. 124,** 187, XIV. **125,** 186
Hoffmann, G., Oberflächenschutz d. org. Filmbildner **R. 124,** 62
Höfler, K., Wasserpermeabilität. **R. 124,** 126
— und H. Schindler, Vitalfärbung v. Algenzellen. **R. 125,** 190
Hofmann, U., Neue Erkenntnisse auf dem Gebiete der Thixotropie, insbesondere bei tonhaltigen Gelen. **O. 125,** 86
— und W. Rüdorff, Anorganische Chemie. **B. 124,** 46
Holland-Merten, E. L., Handbuch der Vacuumtechnik. **B. 125,** 61
Holleck, L., Physikalische Chemie und ihre rechner. Anwendung. — Thermodynamik —. **B. 124,** 183
Hollemann, A. F. und F. Richter, Organische Chemie. Lehrbuch der Chemie. Zweiter Teil. **B. 125,** 123
Hollmann, H. E., Thixotrope, elektr. steuerbare. **R. 125,** 62
Holm, P. s. A. Hansen
Holman, R. T. u. a. s. V. L. Schneider
Honn, F. J., I. I. Bezman und B. F. Daubert, Öle, Autoxydation. **R. 124,** 126
Hopff, H. und C. Rautenstrauch, Vinylidenchlorid. **R. 125,** 125
Hosemann, R., Bestimmung der statistischen Strukturparameter der Mizellgitter hochmolekularer Faserstoffe. **O. 125,** 149
Hougen, L. und N. J. Hipp, Casein, plast. Fließverh. **R. 124,** 186
Houtz, R. C., „Orlon". **R. 124,** 190
Houwink, R., Latex, industr. Verwendg. **R. 125,** 186
Hughes, W. L. und R. Straessle, Serumalbumin, Jodierung. XXIV. **R. 125,** 191
Husemann, E., Die Makromolekulare Chemie. Staudinger Festband. Band VI. **B. 124,** 118
Hüttig, G. F., Die Kinetik der Alterung von aktivem Magnesiumoxyd. **O. 124,** 160

Imelik, B., Silikagel, Feinstrukturänderungen. **R. 124,** 121
Inn, E. C. Y. u. a. s. V. K. LaMer
Ivin, K. J. s. F. S. Dainton

Jackson, D. L. C. und M. Lipson, Wolle, Veredlg. durch Polyamide. **R. 124,** 123
Jakobson, K. H. und R. M. Lollar, Kollagen, Naßfestigkeit. **R. 124,** 127
Janeschitz-Kriegl, H., Optik des mizellaren Mischkörpers (Verallgemeinerung der Formdoppelbrechungstheorie) **O. 124,** 1
Jasmund, K., Die silicatischen Tonminerale. **B. 124,** 118
— Tonminerale, röntgenogr. Nachw. **R. 124,** 185
Jenckel, E., Gläser, organische. **R. 124,** 57
Jirgensons, B. und M. Straumanis, Kurzes Lehrbuch der Kolloidchemie. **B. 124,** 183
Johnson J. D. A. und A. Talbot, Trennung lösl. Stoffe. I. u. II. **R. 125,** 181
Johnston, R. J. und A. R. Ubbelohde, Ammoniumamalgam. **R. 125,** 182
Jung, Fr. und L. Wirth, Saponinhämolyse. II. **R. 124,** 60
— Elektronenmikroskopie i. Medizin u. Biologie. **R. 124,** 64
Jürgen-Lohmann, L., Teilchengröße und Grenzflächenerscheinungen in Emulsionen (I. Eine neue Emulgiervorrichtung. Abhängigkeit der Tröpfchenradien von den mechanischen Zerteilungsbedingungen.) **O. 124,** 41

II. Abhängigkeit der Tröpfchenradien von der Emulgatorkonzentration und der Grenzflächenspannung. **O. 124,** 77
Jörgensen, L. s. G. Beall

Kadmer, E. H., Spinnöle u. Schmälzen. **R. 125,** 188
Kahovec, L. u. a., s. O. Kratky
Kallee, E. u. a., s. H. Bennhold
Kamiya, N. s. I. Tasaki
Kämmerer, H. u. a. s. W. Kern
Kanngiesser, W., Proteine, polarogr. Aufn. **R. 125,** 191
Karrer, P., Lehrbuch der organischen Chemie. **B. 124,** 46
Karšulin, M. und V. Stubičan, Struktur und Synthese der Halloysite **O. 124,** 169; Berichtigung: **125,** 122
Kast, W., Zellulosefasern II., Röntgenstruktur. **R. 124,** 58
— Neue Einblicke in den Deformationsvorgang der Zellulosegele durch „vollständige" röntgenographische Orientierungsmessungen. **O. 125,** 45
— Zellulosefasern, Netzstrukt. u. Orientrg. **R. 125,** 64
Katz, S. M., E. T. Kubu u. a., Polymere Materialien, chem. Angriff an. **R. 124,** 58
Katzbeck, W. J. u. a. s. R. W. Kerr
Keiller, C. Q. s. A. Evans
Keller, R., Elektromikroskopie. **R. 125,** 192
— Elektr. Phänomene in leb. Geweben. **R. 125,** 189
— und B. Chiego, Eier, Vitalfärbung. **R. 125,** 189
Kelly, J., Chaetopterus-Ei. **R. 124,** 190
Kenda, Gr. Anthozyanstaub **R. 124,** 125
— u. a. s. O. Härtel
Kennedy, T. J. u. a. s. J. E. Wicklatz
Keplinger, O., s. C. S. Marvel
Kern, W. Makromol. Chemie. Z. 70. Gebtg. v. H. Staudinger. **R. 124,** 48
— W. Kämmerer, G. Dall, Asta und R. Dieck, Formaldehydharze. **R. 124,** 189
— R. Schulz und J. Stallmann, Polymerisationen mit Redox-Systemen. 6. Mitt. **R. 125,** 63
Kerr, R. W., F. C. Cleveland und W. J. Katzbeck, D. Amylopektin, Molekelgröße. **R. 124,** 121
Kerstan, W., Stahlblech und Grundemail. **R. 124,** 61
Kiefer, Ch., Tonschlicker. Tonverflüssg. **R. 124,** 191
Kirchhof, F., Neopren I., II., III. **R. 125,** 125
Kleber, W., Angewandte Gitterphysik. **B. 125,** 123
Klevens H. B., Seife u. seifenähnl. Lösg. **R. 124,** 186
Klutke, F. und H. Woratz, Elektrische Leitf. v. Körperflüssk. **R. 124,** 64
Kobitzsch, R., Reibung, Schmierung, Verschleiß. **R. 124,** 63
Kochendörfer, A. s. F. Röhm
Köchl, G. s. R. Springer
Kohlschütter, H. W., Siliciumverbindungen, Vernetzg. u. Verkittg. **R. 124,** 127
— Silikone, Chemie. **R. 125,** 125
Kohn, H. J., Blutplasma. **R. 125,** 192
Kollinsky, F., s. F. Patat
Kolthoff, I. M., s. F. A. Bovey
— E. J. Meehan und C. W. Carr, Emulsionspolymerisation, Butadien u. Styrol. III. **R. 124,** 54
König, H., Elektronenmikroskop, Schlierenoptik. **R. 124,** 64
Kraay, G. M., Latex-Typen. **R. 125,** 186
Kramer, M., Knittereigenschaften. **R. 125,** 64
Kratky, O. und E. Schauenstein, Faserproteine, UV-Absorption. **R. 124,** 58
— G. Porod und L. Kahovec, Röntgen-Kleinwinkelmessungen. **R. 124,** 128
— E. Ratzenhofer und E. Schauenstein, Kollagendifferenzierung. **R. 124,** 124
Kröger, F. A., s. P. J. Botden
— und J. Dikhoff, Zinksulfid, Fluoresz. **R. 125,** 124
— J. E. Hellingman und N. W. Smit, Zinksulfid, Fluoresz. **R. 124,** 120
— s. N. W. Smit
— und N. W. Smit, Zinksulfid-Cu, Fluoresz. **R. 124,** 185
Krug, W. und E. Lau, Interferenzmikroskopie. **R. 124,** 64
Kubaschewski, O., Diffusionsgeschwindigkeiten einiger Met. **R. 125,** 182
Kubu, E. T. u. a., s. S. M. Katz
Kuhlmann, D., Plastische Verformung, Theorie. **R. 124,** 192
Kuß, Kapillarviskosimeter, hohe Drucke. **R. 124,** 128

Lagermalm, G. und B. Philip, Woll-Epikutikel. **R. 125,** 64
Langmuir, I., Wolken u. künstliche Keime. **R. 125,** 182
Lau, E., s. W. Krug
Lauer, K., Zellulosefasern. 14. Mitt. **R. 124,** 52
Lautsch, W., Einige Beispiele für organische mit Wirkungsgruppen ausgerüstete Hochpolymere und Permutoide: ihre Herstellung, ihr optisches und reaktives Verhalten, unter Mitarbeit von W. Broser, W. Biedermann, U. Döring und H. Zoschke. **O. 125,** 72
Leichter, H., Kolloidchemische Probleme in der Kälteforschung. **O. 125,** 57
Lepke, E., Helodea. **R. 124,** 124
Lindner, E., Zellphysiologie, pflanzl. **R. 124,** 125
— Pulverreaktionen, radioakt. Indikat. **R. 124,** 49
— Adsorptionsanalyse, radiometr. **R. 124,** 186
Lipson, M. s. N. K. Boardman
— s. D. L. C. Jackson
Lohmar, R., J. W. Sloan und C. E. Rist, Stärke, Phosphorylisierung, **R. 124,** 187
Lombard, R., Fettkörper, Unverseifbares. I, II. **R. 124,** 60
Lowen, W. K., R. W. Stoenner u. a., Kunstharze, Kationenaustausch. **R. 125,** 180
Lovelock, J. E., Fluoreszenzlöschung. **R. 124,** 185
Lüde, R., Über die Gewinnung von Fetten und Ölen. **B. 125,** 178
Lützow, J. u. a., s. R. Haul

MacGregor, J. H., Akrylnitril I., II. **R. 124,** 52
Malherbe, P. R. s. P. C. Carman
Mark, H. s. K. H. Meyer
Marshall, E., The Colloid Chemistry of the Silicate Minerals. (Kolloid-Chemie der Silikat-Mineralien). **B. 124,** 118
Marvel, C. S. und O. Keplinger, Mischpolymerisation v. Butadien u. Styrol. **R. 124,** 55
Masson, C. R. und H. W. Melville, Waage, osmotische. **R. 124,** 192
Matheson, L. A. u. a., s. R. E. Dillon
Matijevic, E. und B. Tezak, Über den Koagulationsmechanismus der hydrophoben Sole

(Besprechung der Versuchsergebnisse mit Silberhalogenid-Solen in statu nascendi). **O. 125,** 1
— Koagulationsprozesse. III. **R. 125,** 185
Matschke, H. u. a., s. H. Fischer
Matthes, A., Perlon L. **R. 124,** 57
Mayer, A. und E. Vogt, Korngröße und Ferromagnetismus. **W. K. 125,** 174
McBain, J. E., Colloid Science. (Kolloid-Wissenschaft). **B. 124,** 117
McIntire, R. L. s. D. French
Meehan, E. J. u. a. s. I. M. Kolthoff
Melville, H. W. s. C. R. Masson
Meneret, J. s. P. Munier
LaMer, V. K., E. C. Y. Inn und I. B. Wilson, Aerosole. **R. 124,** 51
Merville, P. und A. Boureille, Tone, Thermowaage. **R. 124,** 191
Meyer, K. H. und H. Mark, Makromolekulare Chemie. Ein Lehrbuch für Chemiker und Biologen. **B. 124,** 117
Meyerhoff, G., Diffusionsmessungen i. org. Lösgsmitt. **R. 124,** 185
— Diffusions-u. Sedimentationsmessungen. **R. 124,** 192
Michaelis, L., Polymerisation u. Molekularaggreg. **R. 125,** 179
Milkovic, S. u. a., s. N. Allegretti
Mitchie, A. G. H. u. a. s. J. A. Fowler
Mitchison, J. M., s. M. M. Swann
Mitra, S. P., Der Einfluß des Wasserstoffions auf die Koagulation von Kolophoniumsolen durch Elektrolyte. **O. 124,** 23
— Ionenantagonismus bei der Koagulation von Harzsolen durch Mischungen verschieden valenter Elektrolyte. **O. 124,** 26
Mommaerts, W. F. H. M., Actomyosin u. Adenosintriphosphat. **R. 124,** 124
Morawetz, H., Polyäthylen, Molekgew. **R. 125,** 63
Mühlemann, H. und A. Bürgin, Quantitative Arzneimittel-Analyse. **B. 124,** 47
Müller, E., Radikalzustand ungesätt. Verbg. **R. 124,** 49
Müller, F. H., Kunststoffe, Klasse zwisch. Stahl und Flüssigk. **R. 125,** 127
— und I. Müller, Phenolharze, Reaktionsfähigkeit. **R. 125,** 187
Müller, I. s. F. H. Müller
Müller, W. s. K. Zeiger
Mulvany, P. K., H. D. Agar u. a., Sulfitabwässer, Zucker. **R. 124,** 121
Munier, P. und J. Meneret, Tone, Dilatometrie. **R. 124,** 191

Naeser, G. und W. Pepperhoff, Lichtoptische Größenbestimmung von Rußteilchen. **O. 125,** 33
Nasini, A. G. und G. Saini, Adsorption von Gasen an Metallen. **R. 124,** 121
Neudert, W., H. Röpke und J. Reitstötter, Über den Einfluß der Oberflächenbeschaffenheit fester Materialien auf die Ausbildung des Randwinkels an den Grenzflächen fest/flüssig. (Benetzungszahl und Bearbeitungszahl). **O. 125,** 35
Newman, S. und F. Eirich, Teilchenform bei Sedimentation u. Diffusion. **R. 125,** 181

Orr, C. jr. u. a., s. J. M. DallaValle
Ott, H. u. a., s. H. Bennhold

Paret, G. u. a. s. G. Schmid
Parker, R. C. und E. J. W. Whittaker, Pulver, synth. Harze als Bindemitt. **R. 124,** 62
Parravano, G., Polymerisation an Platinoberfl. **R. 124,** 122
Patat, F. und F. Kollinsky, Polymerisation d. Phosphornitrilchlorids. **R. 124,** 188
Pauli, W., Proteine, elektrochemisch-konstitut. Bez. **R. 125,** 128
Pawlek, F. u. a. s. H. Fischer
Peat, S. u. a. s. P. N. Hobson
Pepper, K. W., Polystyrol, sulfoniert., vernetztes. **R. 124,** 122
Pepperhoff, W. s. G. Naeser
Peters, D., Zerschäumungsanalyse als Hilfsmittel für die Charakterisierung löslicher Proteine. **O. 125,** 157
Peters, R., Klebstoff u. Werkstoff. **R. 125,** 187
Pfefferkorn, G., Kalkspat, elektronenmikr. Unters. **R. 124,** 49
Pfeiffer, H. H., Spektrallampen in Polarisationsmikr. **R. 124,** 192
Pfister, H. s. R. Signer
Pfleiderer, H. u. a. s. G. Schmid
Philip, B. s. G. Lagermalm
Pirson, A. und Fr. Seidel, Zell- und stoffwechselphysiologische Unters. **R. 125,** 190
Pischinger, A., Zellkerne, Struktur. **R. 124,** 125
Piskur, M. M., Fette, Öle, Seifen. I. II. Literatur. **R. 125,** 192
Plate, W. s. E. Raub
Popp, F., Chemie, Grundriß, I. II. III. **B. 125,** 123
Porod, G., Die Röntgenkleinwinkelstreuung von dichtgepackten kolloiden Systemen. **O. 124,** 83, **125,** 51, 108
— u. a. s. O. Kratky
Poulton, F. C. J. und L. Tarrant, Vulkanisate, freier Schwefel. **R. 124,** 64
Pruckner, Fr., M. v. d. Schulenburg und G. Schwuttke, Adsorbierte Substanzen, Reflexionsspektra. **R. 124,** 49
Pupke, H., Streckspinnverfahren. **O. 125,** 171

Rathenau, G. W. und G. Baas, Kornwachstum in Texturen. **R. 125,** 180
Ratzenhofer, M. u. a., s. O. Kratky
Raub, E. und W. Plate, Metallpulvergemische, Reaktionen. **R. 124,** 127
Rautenstrauch, C. s. H. Hopff
Reese, C. E. und H. Eyring, Mechan. Eigenschaft. u. Haarstrukt. **R. 124,** 190
Reihlen, H. s. J. Remsen
Reinboldt, H., (neu herausgegeben von O. Schmitz-Du Mont), Chemische Unterrichtsversuche. **B. 124,** 183
Reiner, M., P. J. Rigden und E. N. Thrower, Asphalt, Volumen-Fließen. **R. 124,** 57
Reitstötter, J. u. a., s. W. Neudert
Remsen, J. und H. Reihlen, Einleitung in das Studium der Chemie. **B. 124,** 46
Renner, A. J. u. a. s. J. W. Breitenbach
Reppe, W. Chemie und Technik der Acetylen-Druck-Reaktionen. **B. 125,** 123
Reumuth, H. und G. Stingl, Hautfett. **R. 124,** 59
Richardson, R. W., Diffusion, selekt. **R. 124,** 123
Richter, F. s. A. F. Hollemann
Riesenfeld, E. H., Lehrbuch der anorganischen Chemie. **B. 124,** 183

Rigden, P. J. u. a. s. M. Reiner
Rist, C. E. u. a. s. I. A. Wolff
Ritschie, M. s. M. J. Harper
Robichet, O. s. S. Hénin
Robinson, J. V., Suspensionen, Viskosität v. Kugel-. **R. 124,** 52
Rochow, E. G. s. T. G. Rochow
Rochow, T. G. und E. G. Rochow, Silikonpolymere. **R. 125,** 125
Roedig, A., Allgemeine und anorganische Chemie. (Lernbücher der Medizin). **B. 124,** 47
Roeckl, Br., Palisadenzellen. **R. 124,** 123
Röhm, F. und A. Kochendörfer, Plastische Verformg. v. Kristallen. **R. 124,** 127
Roll, A., Ultraschall u. elektrolyt. Vorgänge II. **R. 124,** 49
Röpke, H. u. a. s. W. Neudert
Rüdorff, W. s. U. Hofmann
Ruska, H. s. W. Schwarz
Rüst, E. und A. Ebert, Unfälle beim chemischen Arbeiten. **B. 125,** 61
Rust, H. H. s. C. Hagen
— u. a. s. R. Haul

Saini, G. s. G. Nasini
Salmang, H., Grundl. Keramik, physikal. u. chem. **B. 125,** 177
Samec, M., Die Stärkeforschung im Rückblick und Ausblick. **O. 124,** 135
Sampson, A. M. D. u. a. s. J. Ames
Van Santen, J. H. u. a. s. F. de Boer
Sata, N. und Y. Harisaki, Über die Wirkung von Ultraschallwellen auf die Emulsionspolymerisation von Vinylazetat (Mitt.: Über die Wirkung von Ultraschallwellen auf die Kolloide (1)). **O. 124,** 36
Scatchard, G., I. H. Scheinberg und S. H. Armstrong jr., Rhodanionen u. Chlorionen. IV. u. V. **R. 125,** 191
Schachowskoy, Th., Gerben, mineralisch. **R. 124,** 61
Schaefer, H. Penicillin. **R. 124,** 128
Schaeffer, A., Chemikalienkunde für die Textilveredler. **B. 124,** 184
Schäfer, K., Zustandsdiagramm von Oberflächenfilmen wasserlöslicher Netzmittel. **O. 124,** 15
Schardin, H., Kinematograph. Glasbruchvorgang. III. **R. 124,** 191
Schauenstein, E. u. a., s. O. Kratky
— u. D. Stanke, Sehnenkollagen I., Ultraviolettabsorpt. **R. 124,** 53
Scheibe, G. und R. Fauss, U.V.-Absorption bei Hochpolymeren. **O. 125,** 139
Scheiber, J. Ölverfilmungen. **R. 124,** 59
Scheinberg, I. H. u. a., s. G. Scatchard
Schiefer, H. F., Textile Forschung. **R. 125,** 64
Schick, A. F. und S. J. Singer, Makromolekeln, Diffusionskoeffiz. **R. 125,** 180
Schindler, H. s. K. Höfler
Schmid, G., Kapillarsysteme, Elektrochemie. I., II., III. **R. 124,** 48, 121, **125,** 183
— G. Paret und H. Pfleiderer, Die mechanische Natur des Abbaus von Makromolekeln mit Ultraschall. **O. 124,** 150
Schmidt, W. J., Augenpigmente, polarisationsopt. **R. 124,** 124
— Schuppen d. Knochenfisches, polarisationsopt. **R. 124,** 124
— Polarisationsoptik, Federäste. **R. 125,** 190
Schmitz-DuMont, O. s. H. Reinboldt
Schneider, V. L., R. T. Holman und G. O. Burr, Filme, monomolekulare. **R. 124,** 50
Schneiderhöhn, H., Einführung in die Kristallographie. **R. 124,** 119
Schrader, A., Gefügeuntersuchung, elektronenopt. **R. 124,** 62
Schramm, G. und G. Braunitzer, Adsorptionsanalyse d. Aminosäuren IV. **R. 124,** 49
Schreuer, E., Der Gough-Joule- Effekt als meßtechnische Größe. **O. 124,** 176
Schröter, K. s. W. Dawihl
Schubert, R. s. F. Stather
Schuhmacher, G. s. Fr. Hartmann
v. d. Schulenburg, M. u. a., s. Fr. Pruckner
Schultze, K., Über die Quellung fester Paraffine durch Einwirkung von Harnstoff. **O. 125,** 168
Schulz, R. u. a., s. W. Kern
Schumann, Th. Tonschlicker, Viskosität und Thixotropie **R. 124,** 61
Schwarz, W. und H. Ruska, Säugetierauge, Faserstrukturen. **R. 124,** 124
Scott Blair, G. W., Physikalische Eigenschaften der Materie in ihrem kolloiden Zustand. **O. 124,** 145
Seemann, F. Protoplasma, Wasserpermeabilität. **R. 124,** 125
Segeletz, R., Optische Spannungen. **R. 124** 63
Seidel, Fr. s. A. Pirson
Seidenfaden, W., Farbstoffe, neuere. I. II. III. IV. **R. 125,** 187
Sherratt, G., Klärung v. Wasseroberfl. mit Silica-Gel. **R. 124,** 61
Signer, R. und R. Glanzmann, Seidenfibroin, Polydispersität. **R. 124,** 190
— H. Pfister und H. Studer, Textilfasern, Elektronenmikroskopie d. Oberfl. **R. 125,** 127
Silin, W. A., Torf, elast. Deformation. **R. 124,** 52
Simha, R., L. A. Wall u. a., Depolymerisation. **R. 124,** 55
Singer, S. J. s. A. F. Schick
Skan, E. L., Fasern, Kreisförmigkeit u. Völligk. **R. 125** ,64
Sloan, J. W. u. a., s. R. Lohmar
Smit, N. W. und F. A. Kröger, Zinksulfid, Lumineszenz. **R. 125,** 124
— u. a. s. E. A. Kröger
Solms, J. s. H. Deuel
Specker H., Über den elastisch-plastischen Schwefel **O. 125,** 106
Spicer, N. s. H. Wakeham
Springer, R., Rostschutzverfahren. **R. 124,** 62
— und G. Köchl, Ultraschall, Keimfreimachung. **R. 124,** 190
Stach, H., Ionenaustauscher, Austauschgeschwindigkeit. **R. 125,** 124
Stalfeld, M. G., Protoplasmatische Viskosität. **R. 124,** 123
Stallmann, J. u. a., s. W. Kern
Stanke, D. s. E. Schauenstein
Stanworth, J. E., Gläser, physikal. Eigensch. u. Struktur. **R. 124,** 61
Stather, F. und R. Schubert, Haare, Farblackbildg. **R. 124,** 191
Staudinger, H., Makromolekulare Chemie und Biologie. **B. 124,** 117
Stauff, J., Thermodynamisch stabile Assoziationskolloide. **O. 125,** 79
Stennt, G. S. u. a., s. F. T. Wall
Stern, J. u. a., s. G. Gee
Stiegler, A., Vitalfärbung. **R. 124,** 125
Stingl, G. s. H. Reumuth
Stockton, F. D. und D. C. Drucker, Plastizität, mathemat. Theorien. **R. 125,** 63

Stoenner, R. W. u. a., s. W. K. Lowen
Stöger, E. M., Schließzellen. **R. 124,** 125
Storey, E. B. und H. L. Williams, Kopolymere, Styrol-Blutadien. **R. 124,** 188
Straessle, R. s. W. L. Hughes
Straumanis, M. s. B. Jirgenson
Stubičan, V. s. M. Karšulin
— und B. Tezak, Silberrhodanin, Löslichkeit. III. **R. 125,** 184
Studer, H. s. R. Signer
Suran, J. J. Elektr. Regelung (control) der Porosität. **R. 124,** 59
Sutton, S. D., Latex, vulkanisiert. **R. 125,** 187
Swann, M. M. und J. M. Mitchison, Polarisationsmikroskopie. **R. 124,** 128
Szent-Györgyi, A., Muskel-Konzentration, Chemie. **B. 125,** 176

Talbot, A. s. J. D. A. Johnson
Tanford, Ch., Serumalbumin, Wasserstoffionen, XXIII. **R. 125,** 191
Tarrant, L. s. F. C. J. Poulton
Tasaki, I. und N. Kamiya, Schleimpilz, mechan. u. elektr. Reize. **R. 124,** 60
Teves, D., s. H. Haas
Tewari, S. N. und S. Gosh, Untersuchungen über die Adsorption von Farbstoffen an hydratisiertem Chromoxyd und über dessen amphotere Natur. **O. 124,** 31
— und S. Ghosh, Untersuchungen über hydratisiertes Aluminiumoxyd. Teil I Fällung des hydratisierten Oxydes unter verschiedenen Bedingungen durch Alkalilösungen. **O. 124,** 69
Tezak, B., Koagulation hydrophober Sole. I. **R. 125,** 185
— s. J. Herak
— s. E. Matijevic
— s. V. Stubičan
Thiele, H., Gestaltsänderung der Seifenmizelle. **O. 125,** 31
Thilo, E., H. Funk und E. M. Wichmann, Kieselsäure, niedrigmol. **B. 125,** 177
Thrower, E. N. u. a., s. M. Reiner
Tilke, Ch. s. H. Drawert
Tompa, H., Fällungsschwelle. **R. 125,** 126
Tonnelat, J., Makromolek. Lösungen, Lichtstreuung. **R. 124,** 122
Tourky, A. R. und S. E. S. El Wakkad, Silberoxyd, Löslichkeit u. Teilchengr. **R. 124,** 51
Treloar, L. R. G. s. G. Gee
Tust, P. und M. Schimmels, Einführung in die Chemie auf einfachster Grundlage. Teil II. Systematik der anorganischen Chemie auf der Grundlage des Periodensystems der Grundstoffe. **B. 124,** 184
Tyler, P. M., Glassand. **R. 124,** 61

Ubbelohde, A. R. s. R. J. Johnston
Ulmann, M., Wertvolle Kautschukpflanzen des gemäßigten Klimas. (Dargestellt auf Grund sowjetischer Forschungsarbeiten.) **B. 125,** 61
Umstätter, H. und R. Schwaben, Strukturmechanik rheonomer Systeme XVII (Quasiviskosität und Strukturviskosität). **O. 122,** 3, 1951, Berichtigung: **124,** 45

van Veersen, G. J., Herstellung von Zyclokautschuk aus Naturkautschuk-Latex. **R. 125,** 62
Verwey, W. J. W., Spinelle, Atomanordnung. **R. 124,** 120
— u. a., s. F. de Boer
Vickerstaff, T. a. a., s. J. A. Fowler
Vincent, J. s. A. Guillemin
Vogel, F., Naturseide Arbeit v. Elöd. **R. 125,** 187
Vogt, E. s. A. Mayer
Vold, M. J., Mizellenbildung, Massenwirkungsges. **R. 125,** 185

van der Waarden, M., Sulfonate. **R. 124,** 51
Wagner, K. G. Autoren-Namen als chem. Begriffe. **B. 125,** 176
Wakeham, H. und N. Spicer, Baumwollfasern. **R. 124,** 123
El Wakkad, S. E. S. s. A. R. Tourky
Wales, M., F. T. Adler u. a., Sedimentationsgleichgewichte polydisp., nichtid., gelöst. Stoffe. **R. 125** 126
Wall, L. A. s. R. Simha
Wall, F. T., G. S. Stennt u. a., Polymere Säuren. **R. 125,** 126
Wassiljew, L. I. Metalle, Entfestig. **R. 124,** 63
Washburn, E. R. und H. N. Dunning, Diffusionskoeffiz. aus Oberflächenspannung. **R. 125,** 183
Waters, E., Terylenfasern, Färbung. **R. 124,** 59
Weber, Fr. u. a., s. O. Härtel
Weir, Ch. E., Hochdruckappparatur für Kompressibilitätsunters. **R. 125,** 192
Wenderoth, H., Mechanismus der Kaltverstreckung von Polyamiden, Polyurethanen und Polyestern. **W. K. 124,** 116
Weyl, W. A. und E. A. Hauser, Bildung und Struktur von Silikagel. **O. 124,** 72
Whelan, W. J. s. P. N. Hobson
Whittaker, E. J. W. s. R. C. Parker
Whitton W. I. Korrosion. **R. 124,** 62
Wichmann, E. M. s. E. H. Thilo
Wicklatz, J. E., T. J. Kennedy u. a., Emulsionspolymerisationen, Aktivatoren b. tiefen Temperaturen. **R. 124,** 54
Wieden, P. s. H. Balduin
Wiley, R., G. M. Brauer u. a., Polymerisate, Übergangstemp. zweiter Ordng. V. **R. 124,** 55
Williams, H. L. s. E. B. Storey
Wilsdorf, H., Röntgenoptik mit Kristallreflektoren. **R. 125,** 192
Wilson, J. E., Vinyliden-Vinylchlorid. **R. 125,** 181
Wilson, M. W., Reifencord, Kompressionsermüdung. **R. 124,** 58
Wilson, W. L., Plasmaviskosität u. Röntgenstrahlen. **R. 124** 60
Winnacker, K. Berl, Ernst, zum Gedächtnis. **R. 124,** 48
Winsor, P. A., Emulsifizierungsprozesse. IX. **R. 125,** 186
Wintgen, R., Zum Wachstum kolloider Keime. **O. 124,** 141
Wittig, F. E., Molprozente in Gewichtsprozente, Umrechnung. **R. 124,** 49
Wojatschek, K., Aufhellungsmittel, opt. **R. 125,** 187
Wolff, I. A., L. J. Gundrum und C. E. Rist. Stärkefraktionen. **R. 124,** 186
Woratz, H. s. F. Klutke
Van 'T Wout, J. W., Latex-Ebonit. **R. 125,** 186
Wulf, W. s. H. Erbring

Zahn, H., H. Freudenberg und J. Müller, E. Elöd, 60 Jahre. **R. 124,** 48
Zeerleder, A. von, Aluminium-Legierungen, Sintern. **R. 124,** 62
Zeiger, K., H. Harders und W. Müller, Nervenzelle, Strugger-Eff. **R. 125,** 190

Sach-Register

zur Kolloid-Zeitschrift, Bd. 124 und 125 (1951/52)

O. = Originalarbeit, **R.** = Referat, **B.** = Buchbesprechung, **S.** = Sammelbericht, **T.** = Tagungsbericht **PS.** = Patent-Sammelber., **W.K.** = Wissenschaftlicher Kurzbericht. Die erste, fette Zahl zeigt den Band (**124** oder **125**) an, die zweite die Seitenzahl

Actomyosin und Adenosintriphosphat, Mommaersts. **R. 124,** 124
Adhäsion u. Stabilität, disp. Systeme, Buzagh. **O. 125,** 14
Adreßbuch 1950/51. **B. 124,** 47
Adsorbierte Substanzen, Reflexionsspektra, Pruckner, v. d Schulenburg u. a. **R. 124,** 49
Adsorption II. u. III. Everett. **R. 124,** 50
— und chem. Reaktion. II. Gyani. **R. 124,** 49
— von Farbstoffen an hydrat. Chromoxyd, Tewari u. Gosh. **O. 124,** 31
— von Gasen an Metallen, Nasini und Saini. **R. 124,** 121
— von Gasen, v. Antropoff. **O. 125,** 40
Adsorptionsanalyse der Aminosäuren. IV. Schramm und Braunitzer. **R. 124,** 49
— radiometrische, Lindner. **R. 124,** 186
Aerosole, LaMer, Inn u. a. **R. 124,** 51
Aluminium-Legierungen, Sintern. v. Zeerleder. **R. 124,** 62
Aluminiumoxyd, hydratisiertes. I. Tewari und Ghosh. **O. 124,** 69
Akrylnitril. I. u. II. Mac Gregor. **R. 124,** 52
Aktivtone und organische Dämpfe. Balduin und Wieden. **W. K. 125,** 173
Ammoniumamalgam. Johnston und Ubbelohde. **R. 125,** 182
Amylopektin, Molekulargröße, Kerr, Cleveland u. a. **R. 124,** 121
Anorganische Chemie, Hofmann und Rüdorff. **B. 124,** 46
Anthozyanstaub, Kenda. **R. 124.** 125
Arzneimittelanalyse, qualitative, Mühlemann und Bürgin. **B. 124,** 47
Asphalt, Volumen-Fließen, Reiner, Rigden u. a. **R. 124,** 57
Assoziationskolloide, thermodyn. stabile, Stauff. **O. 125,** 79
Atomkerne, Binnendruck, Auerbach. **W. K. 124,** 115
Aufhellungsmittel, opt. Wojatschek. **R. 125,** 187
Augenpigmente, polarisationsopt. Schmidt. **R. 124,** 124
Austausch-Adsorbentien in der Lebensmittelindustrie, Griessbach. **B. 125,** 179
Autoren-Namen als chem. Begriffe, Wagner. **B. 125,** 176
Azetylen-Druck-Reaktionen, Reppe. **B. 125,** 123

Baumwolle, Färben, Fowler, Michie u. a. **R. 124,** 60
Baumwollfasern, Wakeham und Spicer. **R. 124,** 123
Benetzung v. Met. d. Wasser, v. Eichborn. **R. 125,** 183
Berl Ernst, z. Gedächtnis, Winnacker. **R. 124,** 48
Bibliographie, agrikulturkundl. Dupon. **R. 124,** 61
Biochemie, Gortner. **B. 125,** 61
Bituminöse Emulsionsfilme, Evans und Keiller. **R. 125,** 124
Blutplasma, Kohn. **R. 125,** 192
Bodenfrost, Hénin und Robichet. **R. 124,** 126

Chaetopterus-Ei, Kelly. **R. 124,** 190
Charakterisierung lösl. Proteine, Peters. **O. 125,** 157
Chemie, allgem. anorganische, Roedig. **B. 124,** 47
— Einführung II. Tust und Schimmels. **B. 124,** 184
— Einleitung i. d. Studium, Remsen-Reihlen. **B. 124,** 46
— Grundriß I, II, III. Popp. **B. 125,** 123
Chemikalienkunde, für die Textilveredler Schaeffer. **B. 124,** 184

Depolymerisation, Simha, Wall u. a. **R. 124,** 55
Dextrine, n. Schardinger, V. u. VI., French u. McIntire. **R. 124,** 187
Diffusion, Einwirkung von Ultraschall, Hagen, Rust u. a. **R. 124,** 123
— selektive, Richardson. **R. 124,** 120
— bei bewegl. Grenzfl. Danckwerts. **R. 125,** 182
— bei Reaktionen. Collins **R. 125,** 180
Diffussionsgeschwindigkeit einiger Met. Kubaschewski. **R. 125,** 182
Diffussionskoeffizient aus Oberflächenspannung. Washburn und Dunning. **R. 125,** 183
Diffusionsmessungen i. org. Lösgsmitt. Meyerhoff. **R. 124,** 185
Diffusions- u. Sedimentations-Messungen, Meyerhoff. **R. 124,** 192

Eidotter, Koagul, Fleckenstein und Fettig. **R. 125,** 190
Eier, Keller u. Chiego. **R. 125,** 189
Eisen, Passivierung u. Aktivg., Bonhoeffer und Frank. **R. 125,** 62
Eisenschichten, aufgedampfte, Heck. **R. 124,** 50
Elastizitätsmodul und Verdrehung, Dawidenkow und Shakowskaja. **R. 124,** 191
Elektrische Leitfähigkeit von Körperflüssigkeiten, Klutke und Woratz. **R. 124,** 64
— Phänomene in lebenden Geweben, Keller. **R. 125,** 189
Elektromikroskopie, Keller. **R. 125,** 192
Elektronenmikroskopie i. Medizin u. Biologie, Jung. **R. 124,** 64
Elektronenmikroskop., Schlierenoptik, König. **R. 124,** 64
Elektro-Viskositäts-Effekt, Dobry. **R. 124,** 51, **O. 125,** 43
Elöd, E. Prof. Dr. Ing., 60 Jahre, Zahn, Freudenberg u. a. **R. 124,** 48
Emulsifizierungsprozesse, IX., Winsor. **R. 125,** 186
Emulsionen, I. II. Teilchengr. u. Grenzfl. Jürgen-Lohmann. **O. 124,** 41, 77

Emulsionspolymersation, Aktivatoren. Freyling u. Follett. **R. 124,** 54
— Butadien u. Styrol. III. Kolthoff u. Meehan u. a. **R. 124,** 54
— von Styrol II. Bovey u. Kolthoff. **R. 124,** 55
— von Vinylazetat, Ultraschallwellen, Sata und Harisaki. **O. 124,** 36
— Aktivatoren. Wicklatz Kennedy u. a. **R. 124,** 54
Energieleitung in Wolframaten usw. Botden und Kröger. **R. 124,** 186
Erdölprodukte, Standard-Vorschr. A.S.T.M. **B. 124,** 47
Extrusion, v. viskoelast. Material. Dexter und Dienes. **R. 125,** 62

Fällungsschwelle, Tompa. **R. 125,** 126
Färben, von Wolle, Fröhlich. **R. 124,** 59
Färberei- u. textilchem. Untersuch., Heermann und Agster. **B. 125,** 177
Farbstoffe, neuere, I., II., III., IV., Seidenfaden. **R. 125,** 187
Fasern, Kreisförmigk. u. Völligkeit, Skan. **R. 125,** 64
Faserdurchmesser, Bestimmung, Dalla-Valle. Orr u.a. **R. 124,** 58
Faserproteine, Ultraviolettabsorption, Kratky u. Schauenstein. **R. 124,** 58
Faserstoffe, hochmolekulare, Hosemann. **O. 125,** 149
Fehlordnungsgrad von Kristallen, Addink. **R. 125,** 180
Ferromagnetismus und Korngröße, Mayer u. Vogt. W.K. **125,** 174
Fette und Öle: Gewinnung Lüde. **B. 125,** 178
Fette, Öle, Seifen, Literatur, I., II., Piskur. **R. 125,** 192
Fettkörper, Unverseifbares, II. Lombard. **R. 124,** 60
Fibrinogengerinnung, Allegretti, Buta u. a., **R. 125,** 189
Filme, monomolekulare. Schneider, Holman u. a. **R. 124,** 50
Fliehkraftabschneider, Dahlstrom. **R. 124,** 128
Fluorochromierung von Zellen, Borchert und Helmcke. **R. 124,** 192
Fluoreszenz von Geweben, Boerner-Patzelt. **R. 124,** 126
Fluoreszenzlöschung, Lovelock. **R. 124,** 185
Formaldehydharze, Kern, Kämmerer u. a. **R. 124,** 189
Froscheier, Ultraschall, Bejdl. **R. 124,** 125; **125,** 190
Fullererde, Amero. **R. 125,** 182

Gallerte, konz., Auerbach. **W.K. 124,** 44
Gefügeänderung aus Reibungszahl, Becherer. **R. 124,** 121
Gefügeuntersuchung, elektronenopt. Schrader. **R. 124,** 62
Gerben, mineral. Schachowskoy. **R. 124,** 61
Gewebekultur, Zellpermeabilität, Grossfeld. **R. 124,** 124
Gitterphysik, angewandte, Kleber. **B. 125,** 123
Gläser, organische, Jenckel. **R. 124,** 57
— physikalische Eigenschaften und Struktur, Stanworth. **R. 124,** 61
Glassand, Tyler. **R. 124,** 61
Gough-Joule-Effekt, Schreuer. **O. 124,** 176
Graphitoxydruß. Beyersdorfer. **R. 124,** 120
Gravitationspotentiale, elektrokinet., Auerbach. **W.K. 124,** 176

Haare, Farblackbildung V. Stather u. Schubert. **R. 124,** 191
Hochdruckapparatur für Kompressibilitätsuntersuch., Weir. **R. 125,** 192
Holloysite, Struktur und Synthese, Karšulin u. Stubičan. **O. 124,** 169
Hartmetallegierungen, Sinterung, Dawihl und Schröter. **R. 124,** 127
Hautfett, Reumuth und Stingl. **R. 124,** 59
Helodea, Lepke. **R. 124,** 124
Hochpolymere, Fraktionierung, Fuchs. **R. 124,** 189
— und Permutoide, Lautsch, **O. 125,** 72
— U.V.-Absorption, Scheibe und Fauss. **O. 125,** 139
— Wasserverbindung, Dole u. Faller. **R. 124,** 58
Humanserum, Azorubin, Bennhold, Ott u. a. **R. 125,** 191

Infrarotstrahler, Borchert und Jubitz. **B. 125,** 61
Interferenzmikroskopie, Krug und Lau. **R. 124,** 64
Ionenaustauscher, Austauschgeschwindigkeit Stach, **R. 125,** 124
— grundsätzl. Begriffe, Austerweil. **R. 125,** 124
Ionenaustauschharze I. Gregor, Bregman u. a. **R. 124,** 122
Isolierstoffe, Normen, A.S.T.M. **B. 125,** 177

Kalkspat, elektronenmikr. Untersuch. Pfefferkorn **R. 124,** 49
Kälteforschung, kolloidchemische Probleme, Leichter. **O. 125,** 57
Kaltverstreckung, v. Polyamiden, Polyureth, u. Polyestern, Wenderoth. **W. K. 124,** 116
Kapillarsysteme, Elektrochemie, Schmid. **R. 124,** 48, 121
Kappilarsysteme III., Elektrochemie, Schmid und Schwarz. **R. 125,** 183
Kapillarviskosimeter, hohe Drucke, Kuss. **R. 124,** 128
Kasein, plastisches Fließverhalten, Hougen u. Hipp. **R. 124,** 186
Kautschuk, Vulkanisation, II., III., IV., Graig, Davidson u. a. **R. 124,** 187
Kautschukfüllstoffe, Andresen. **R. 124,** 186
Kautschukpflanzen, gemäß. Klimas, Ulmann. **B. 125,** 61
Kautschukwissenschaft und -Technologie, Le Bras. **B. 124,** 184
Keime, kolloid. Wachstum, Wintgen. **O. 124,** 141
Keramik, phys. u. chem. Grundlagen, Salmang. **B. 125,** 177
Kettenmoleküle, statist. Theorie, Hadwiger. **R. 125,** 63
Kieselsäuren, niedrigmol. Thilo u. Wichmann. **B. 125,** 177
Kinematographischer Glasbruchvorgang, Schardin. **R. 124,** 191
Klärung v. Wasseroberflächen mit Silica-Gel, Sherratt. **R. 124,** 61
Klebstoff u. Werkst. Peters. **R. 125,** 187
Knittereigenschaften, Kramer. **R. 125,** 64
Koagulation von Harzsolen, Mitra. **O. 124,** 26

Koagulationsmechanismus, hydrophobe Sole, Matijevic und Tezak. **O. 125,** 1
Kollagen, Naßfestigkeit, Jakobson u. Lollar. **R. 124,** 127
Kollagendifferenzierung, Kratky, Ratzenhofer u. a. **R. 124,** 124
Kollagenfibrillen, Bahr. **R. 124,** 124
Kolloidchemie, kurzes Lehrbuch, Jirgenson u. Straumanis. **B. 124,** 183
Kolloide Eisenhydroxydlösungen, Charmandarian und Andronikova **R. 125,** 185
Kolloid-Wissenschaft (Colloid Science), McBain. **B. 124,** 117
Kolloider Zustand, physikalische Eigenschaften, Scott Blair. **O. 124,** 145
Kolophoniumsole, Mitra. **O. 124,** 23
Kondensation, organ. u. anorg., Duclaux. **R. 125,** 63
Kontaktwinkel, Wasser/Paraff., Banerji. **W. K. 124,** 45
Koordinationslehre, chemische, Hein. **B. 124,** 47
Kopolymere, Styrol-Butadien, Storey u. Williams. **R. 124,** 188
Korngröße und Ferromagnetismus, Mayer und Vogt, W. K. **125,** 174
Kornwachstum in Texturen, Rathenau und Baas, **R. 125,** 180
Korrosion, Whitton. **R. 124,** 62
Kosmologische Dispersoidik, Auerbach, W. K. **125,** 175
Kristalloberflächen, elektronenmikr., Ames, Cottrell u. a. **R. 124,** 50
Kristallographie, Einführg., Schneiderhöhn. **B. 124,** 119
Kunstharze, Kationenaustausch, Lowen und Stoenner. **R. 125,** 180
Kunstkautschuke, Dietz u. Hansen. **R. 125,** 62
Kunststoffe, eine Klasse zwischen Stahl und Flüssigk., Müller. **R. 125,** 127
Kutikulartranspiration, Härtel. **R. 125,** 190

Latent. Bild in Thalliumbromid, Harper und Ritschie. **R. 125,** 182
Latex, industr. Verwendg., Houwink. **R. 125,** 186
— vulkanisiert., Sutton. **R. 125,** 187
Latex-Ebonit, Van'T Wout. **R. 125,** 186
Latexteilchen, Sintern, Dillon, Matheson u. a. **R. 125,** 186
Latextypen, Kraay. **R. 125,** 186
Lehrbuch der anorganisch. Chemie, Riesenfeld. **B. 124,** 183
Lösungsmittel und Weichmachungsmittel, Gnamm. **B. 124,** 48

Magnesiumoxyd, Alterung, Hüttig. **O. 124,** 160
Maisstärke-Gel, Bechtel. **R. 124,** 53
Makromolekeln, Schmid, Paret und Pfleiderer. **O. 124,** 150
— Diffussionskoeffizienten Schick und Singer. **R. 125,** 180
Makromolekulare Chemie, Zum 70. Geburtstage v. H. Staudinger, Kern. **R. 124,** 48
— Meyer und Mark. **B. 124,** 117
— und Biologie, Staudinger. **B. 124,** 117
Makromolekulare Lösungen, I. Elastizität, Conseiller u. Duclaux. **R. 124,** 58
— Lichtstreuung, Tonnelat. **R. 124,** 122
Maul- u. Klauen-Virus, Hansen und Holm. **R. 124,** 126
Mechanische Eigenschaften und Haarstruktur, Reese und Eyring. **R. 124,** 190
Meßgenauigkeit, röntgenograph. Feinstrukt., Günther. **R. 124,** 63
Messung optischer Spannungen, Segeletz. **R. 124,** 63
Metalle, Entfestigung, Wassiljew. **R. 124,** 63
Metallkristalle, V., Fischer. **R. 124,** 62
— Fremdstoffeinfluß, Fischer. **R. 124,** 63
Metallpulver, Sinterung, Dawihl. **R. 124,** 62
Metallpulvergemische, Reaktionen, Raub und Plate. **R. 124,** 127
Methorik, Koagulationsprozesse, I. II. III. Tezak. **R. 125,** 185
Mischkörper, Optik des mizellaren —, Janeschitz-Kriegl. **O. 124,** 1
Mischpolymerisation von Butadien und Styrol, Marvel und Keplinger. **R. 124,** 55
Mizellenbildung, Massenwirkungsges., Vold. **R. 125,** 185
Molprozente in Gewichtsprozente, Umrechnung, Wittig. **R. 124,** 49
Muskel-Kontraktion, Chemie, Szent-György. **B. 125,** 176
Myelin-Figuren aus Drüsenhaaren, Härtel. Kenda u. a. **R. 124,** 126
Myelinscheide, Elektromikroskopie, Hartmann. **R. 124,** 125

Narkose, Lipoidtheorie, Bergstermann. **R. 124,** 126
Naturgummi, Volumänderungen beim Strecken, Gee, Stern u. a. **R. 124,** 122
Naturseide, Arbeit von Elöd, Vogel. **R. 125,** 187
Nebeltropfen in Wilsonkamm. Bagge, Becker u. a. **R. 125,** 183
Neopren, I., II., III., Kirchhof. **R. 125,** 125
Nervenzelle, Strugger-Effekt, Zeiger, Harders u. a. **R. 125,** 190
Netzmittel, Oberflächenfilme, Schäfer. **O. 124,** 15

Oberflächenbeschaffenheit und Randwinkel fest/flüssig, Neudert, Röpke u. Reitstötter. **O. 125,** 35
Oberflächenchemie, Al-Ionen u. Fett- bzw. Harzsäuren, Ekwall. **O. 125,** 129
Oberflächenchemische Studien. Ekwall. **O. 125,** 129
Oberflächenschutz d. organische Filmbildner, Hoffmann. **R. 124,** 62
Öle, Autoxydation, Honn, Bezman u. a. **R. 124,** 126
Ölprüfmaschinen, Halder. **R. 124,** 128
Ölverfilmungen, Schreiber. **R. 124,** 59
Optische Spannungen, Segeletz. **R. 124,** 63
Organische Chemie, Hollemann u. Richter. **B. 125,** 123
— Karrer. **B. 124,** 46
Orlon, Houtz. **R. 124,** 190
Osmotische Waage, Masson und Mellville **R. 124,** 192

Palisadenzellen, Roeckl. **R. 124,** 123
Papier, Färben, Cornely. **B. 124,** 48
Papierchromatische Analyse pflanzlicher Inhaltsstoffe I., Erbring und Wulf. **O. 125,** 99
Paraffine, Aromatisierung, Guillemin u. Vincent. **R. 124,** 51
— durch Harnstoff. Schultze. **O. 125,** 168

Penicillin, Schaefer. **R. 124,** 128
Perlon L., Matthes. **R. 124,** 57
Pflanzenzelle, Altern, Fischer. **R. 124,** 123
Phenolharze, rheolog. Eigensch., Guzzetti, Dienes u. a. **R. 124,** 189
— Reaktionsfähigkeit, Müller, F. H. u. I. Müller. **R. 125,** 187
Phosphornitrilchlorid, Polymerisation, Patat u. Kollinsky. **R. 124,** 188
Physik. Chemie, rechner. Anwdg., Thermodyn, Holleck. **B. 124,** 183
— der Zellen und Gewebe, Höber. **B. 124,** 184
Physik. Methoden i. d. analyt. Chemie, Berl. **B. 125,** 123
Pigment, Augen v. Drosoph., Heymann, Chan u. a. **R. 125,** 189
Plasmasystrophe, Germ. **R. 124,** 125
Plasmaviskosität u. Röntgenstrahlen, Wilson. **R. 124,** 60
Plast. Deformation ferromagnet. Krist., Akulow u. Mirjassow. **R. 125,** 181
Plastische Verformung, Theorie, Kuhlmann. **R. 124,** 192
— von Kristallen, Röhm und Kochendörfer. **R. 124,** 127
Plastizität, mathematische Theorien, Stockton und Drucker. **R. 125,** 63
Platin, Oxydschicht, Grubitsch. **R. 124,** 50
Polarisationsmikroskopie, Swann und Mitchison. **R. 124,** 128
Polarisationsoptik, Federäste, Schmidt. **R. 125,** 190
Polyamidseidengewebe, Hees. **R. 125,** 189

Polyäthylen, Molekgew., Morawetz. **R. 125,** 63
Polymere Materialien, chem. Angriff, Katz, Kuba u. a. **R. 124,** 58
Polymere Säuren, Wall, Stennt und Ondrejcin. **R. 125,** 126
Polymerisate V., Übergangstemp. zweiter Ordnung, Wiley, Brauer u. a. **R. 124,** 55
Polymerisation, Entropie und Enthalpie, Dainton und Ivin. **R. 125,** 126
— an Platinoberflächen, Parravano. **R. 124,** 122
— mit Redox-Systemen VI, Kern, Schulz u. a. **R. 125,** 63
— u. Molekularaggregation, Michaelis. **R. 125,** 179
Polysaccharide, Elektrolytkoagulation u. a., Hochpolymere, Deuel und Solms. **O. 124,** 65
Polystyrol, osmotisch u. Quellung, Breitenbach und Frank. **R. 125,** 127
— sulfoniert, vernetztes, Pepper. **R. 124,** 122
Polystyrole, Molekulargewichtsbestimmung, Frank und Breitenbach. **R. 125,** 127
Polystyrollösungen, Breitenbach und Renner. **R. 125,** 63
Porosität, Elektrische Regelung, Suran. **R. 124,** 59
Positex-Latex, Blow. **R. 124,** 59
Prontosil als Vitalfarbstoff, Drawert. **R. 124,** 63
Proteine, elektrochemisch-konstitut. Bez. Pauli. **R. 125,** 128
— polarogr. Aufnahme, Kanngießer. **R. 125,** 191
— Oberflächenchemie, Cumper und Alexander. **R. 125,** 184
Protoplasma, Wasserpermeabilität, Seemann. **R. 124,** 125
Protoplasmat. Studien, Drawert und Tilke. **R. 125,** 190
Protoplasmatische Viskosität, Stålfelt. **R. 124,** 123
Pulver, Oberflächengrößen, Blake. **R. 125,** 184
— Oberflächengrößen, Carman u. Malherbe. **R. 125,** 184
— synthet. Harze als Bindemittel, Parker u. Whittaker **R. 124,** 62
Pulverreaktionen, radioaktive Indikatoren, Lindner. **R. 124,** 49

Radikalzustand, ungesätt. Verbindungen, Müller. **R. 124,** 49
Reibung, Schmierung, Verschleiß, Kobitzsch. **R. 124,** 63
Reifencord, Kompressionsermüdung, Wilson. **R. 124,** 58
Rhodanionen u. Chlorionen, IV., V. Scatchard, Scheinberg u. a. **R. 125,** 191
Röntgen-Kleinwinkelmessungen, Kratky Porod u. a. **R. 124,** 128
Röntgen-Kleinwinkelstreuung, kolloide Systeme, Porod. **O. 124,** 83, **O. 125,** 51, **O. 125,** 108
Röntgenoptik mit Kristallreflektoren, Wilsdorf. **R. 125,** 192
Rostschutzverfahren, Springer. **R. 124,** 62
Ruß, gummitechn. Cines. **R. 125,** 183
Rußteilchen, lichtopt. Größenbest. Naeser und Pepperhoff. **O. 125,** 33

Saponinhämolyse II. Jung **R. 124,** 60
Säugetierauge, Faserstrukturen, Schwarz und Ruska. **R. 124,** 124
Schlämmethoden, Trennschärfen, Eder. **R. 124,** 64
Schleimpilze, mechan. und elektr. Reize, Tasaki und Kamiya. **R. 124,** 60
Schließzellen, Stöger **R. 124,** 125
Schmelzpunkt, Theorie I, Ebert. **R. 125,** 182
Schwammgemmulae, Brønsted und Carlsen, **R. 124,** 124
Schwefel, elastisch-plastisch, Specker, **O. 125,** 106
Schuppen des Knochenfisches, polarisationsopt. Schmidt, **R. 124,** 124
Sedimentationsgleichgewichte, poly-disp. nicht id., gelöste Stoffe. Wales, Adler und van Holde. **R. 125,** 126
Sehnenkollagen, Ultraviolettabsorption, I. Schauenstein u. Stanke. **R. 124,** 53
Seidenfibroin, Polydispersität, Signer und Glanzmann. **R. 124,** 190
Seife u. seifenänl. Lösungen, Klevens. **R. 124,** 186
Seifen, Koazervate, Booje. **O. 125,** 21
Seifenmizelle, Gestaltsänderung, Thiele. **O. 125,** 31
Serumalbumin, Jodierung, XXIV, Hughes und Straessle. **R. 125,** 191
—Wasserstoffionen, Tanford, **R. 125,** 191
Serumeiweiß, elektrophoret. Unters. Hartmann und Schumacher. **R. 124,** 63
Serumproteine, Ultraschall. Auerswald und Bornschem. **R. 124,** 64
Silberoxyd, Löslichkeit u. Teilchengr., Tourky und Wakkad. **R. 124,** 51
Silberrhodanid, Löslichkeit, Stubican u. Tezak. **R. 125,** 184
Silikagel, Bildung u. Struktur, Weyl und Hauser. **O. 124,** 72
— Feinstrukturänderg., Imelik. **R. 124,** 121
Silikat-Mineralien, Kolloid-Chemie. Marshall. **B. 124,** 118
Silikone, Chemie, Kohlschütter. **R. 125,** 125
Silikonpolymere, Rochow, E. G. und T. G. Rochow. **R. 125,** 125

Silziumverbindungen, Venetzg. u. Verkittg., Kohlschütter. **R. 124,** 127
Spektrallampen, in Polarisationsmikr., Pfeiffer. **R. 124,** 192
Spinelle, Atomanordnung, Verwey. **R. 124,** 120
— Gitterenergie, de Boer, van Santen u. a. **R. 124,** 120
Spinnöle u. Schmälzen, Kadmer. **R. 125,** 188
Stahlblech und Grundemail, Kersten. **R. 124,** 61
Stärke, Phosphorilisierung, Lohmar, Sloan u. a. **O. 124,** 187
— Synthese und Abbau X. Hobson und Whelan. **R. 124,** 53
— Synthese und Abbau XII, XIII, XIV, Hobson Whelan u. a. **R. 124,** 187; **125,** 186
— Stärkesyrup usw., Aehnelt. **B. 125,** 178
Stärkeforschung, Samec. **O. 124,** 135
Stärkefraktionen, Wolff, Gundrum u. a. **R. 124,** 186
Statistische Urteilsbildung, Gebelein und Heite. **B. 124,** 184
Staudinger Festband, Makrom. Chemie, Band VI. **B. 124,** 118
Streckspinnverfahren, Pupke. **O. 125,** 171
Strukturparameter d. Mizellgitter, Hosemann. **O. 125,** 149
Sulfitabwässer, Zucker, Mulvany, Agar u. a. **R. 124,** 121
Sulfonate, Van der Waarden. **R. 124,** 51
Suspensionen, Viskosität v. Kugel- —. Robinson, **R. 124,** 52

Tagungsbericht: 15. Hauptvers. der Koll.-Ges. am 29. und 30. Sept. 1951 in Köln. Erbring. **T. 124,** 129
Teilchenform bei Sedimentation und Diffusion, Newman und Eirich. **R. 125,** 181
Terylenfasern, Färbung, Waters. **R. 124,** 59
Textile Forschung, Schiefer. **R. 125,** 64
Textilfasern, Elektronenmikroskopie d. Oberfl. Signer, Pfister u. a. **R. 125,** 127
Thixotrope, elektrisch steuerbare, Hollmann. **R. 125,** 62
Theoretische Physik, Becker. **B. 124,** 183
Thermodynamik nicht umkehrb. Vorgänge, de Groot. **B. 125,** 176
Thixotropie bei tonhalt. Gelen, Hofmann. **O. 125,** 86
Tone, Dilatometrie, Munier und Meueret. **R. 124,** 191
— Thermowaage. Merville und Boureille. **R. 124,** 191
Tonerde und Aluminium, Fulda und Ginsberg. **B. 124,** 119
Tonminerale, organ. Derivate, Deuel. **O. 124,** 164
— röntgenogr. Nachw., Jasmund. **R. 124,** 185
— silicatisch, Jasmund. **B. 124,** 118
Tonschlicker, Tonverflüssigung, Kiefer. **R. 124,** 191
— Viskosität und Thixotropie, Schumann. **R. 124,** 61
Torf, elastische Deformation, Silin. **R. 124,** 52
Trennung lösl. Stoffe, Johnson und Talbot. **R. 125,** 181
Tunicin im Elektronenmikr., Frey-Wisling und Frey. **R. 124,** 123

Ultraschall, elektrolyt. Vorgänge II. Roll. **R. 124,** 49
— Keimfreimachung, Springer und Köchl. **R. 124,** 190
Unfälle bei chem. Arbeiten, Rüst und Ebert. **B. 125,** 61
Unterrichtsversuche, chemische, Reinbold und Schmitz-DuMont. **B. 124,** 183
U. V.-Absorbition bei Hochpolymeren, Scheibe und Fauss. **O. 125,** 139

Vakuumtechnik, Handbuch, Holland-Merten. **B. 125,** 61
Vakuolen, nekrobiotische Ersch., Cholnoky. **R. 125,** 190
Verteilungssatz und Ultraschall, Haul, Rust u. a. **R. 124,** 120
Vinylidenchlorid, Hopff und Rautenstrauch, **R. 125,** 125
Vinyliden-Vinylchlorid, Wilson. **R. 125,** 181
Vinylverbindungen, γ-Strahlen-Polymeris, Chapiro. **R. 124,** 56
Viskosität u Molgew., Polystyrole, Breitenbach, Renner u. a. **R. 124,** 55
Vitalfärbung, Stiegler, **R. 124,** 125
— von Algenzellen, Höfler u. Schindler. **R. 125,** 190
Vulkanisate, freier Schwefel, Poulton und Tarrant. **R. 124,** 64

Wasserpermeabilität, Höfler. **R. 124,** 126
Wislicenus, Nachruf, Anonym. **R. 125,** 179
Wolken u. künstl. Keime, Langmuir. **R. 125,** 182
Woll-Epikutikel, Lagermalm und Philip. **R. 125,** 64
Wolle, Veredlg. durch Polyamide, Jackson **R. 124,** 123
— u. Methacrylsäureamid, Boardman u. Lipson. **R. 125,** 187

Zellkerne, Struktur, Pischinger. **R. 124,** 125
Zellphysiologie, Gemüsepflanzen. Biebl. **R. 124,** 60
— pflanzl., Lindner. **R. 124,** 125
— Schließzellen Diannelidis. **R. 124,** 124
Zell- u. stoffwechselphysiologische Untersuchungen, Pirson u. Seidel. **R. 125,** 190
Zellstoffe, Molekulargewichtsverteilung, Haas u. Teves. **R. 125,** 186
Zellulose, Grundmoleküle, Beall und Jörgensen **R. 124,** 121
Zellulose, Kinetik v. Reakt., Heuser., **R. 124,** 52
— Kristallinität, Hermans. **R. 125,** 127
— Kristallisationswärme, Galvet und Hermans. **R. 124,** 123
— Oxydation, Glegg, **R. 124,** 121
Zellulosefasern, 14. Mitt. Lauer. **R. 124,** 52
— Netzstruktur u. Orientierung. Kast. **R. 125,** 64
— Nitrierung, Chédin. **O. 125,** 65
— II. Röntgenstruktur, Kast. **R. 124,** 58
Zellulosegele, Deformation röntgenogr. Kast. **O. 125,** 45
Zellulosemikrofibrillen, Frey-Wissling. **R. 125,** 64
Zerschäumungsanalyse, Peters. **O. 125,** 157
Zinksulfid, Fluoresz., Kröger und Dikhoff **R. 125,** 124
— Fluoreszenz, Kröger und Hellingmann. **R. 124,** 120
Zinksulfid-Cu, Fluoresz., Kröger und Smit. **R. 124,** 185
— Lumineszenz. Smit und Kröger. **R. 125,** 124
Zyklokautschuk aus Naturkautschuk-Latex, van Veersen. **R. 125,** 62

MITTEILUNGEN
DER
KOLLOID-GESELLSCHAFT

Sitz der Gesellschaft: Köln-Brück, Wiehler Straße 7. — Geschäftliche Korrespondenz: Prof. Dr. H. Thiele, Kiel, Hardenbergstraße 16 — Wissenschaftliche Korrespondenz: Prof. Dr. H. Erbring, Köln-Brück, Wiehler Straße 7 — Zahlungen sind zu richten auf Postscheckkonto: Kolloid-Gesellschaft e. V. Postscheckkonto Hamburg Nr. 50489.

Neue Folge Nr. 2 *März 1952*

Vereine und Tagungen

Ab 1. 10. 1952 befindet sich die Geschäftsstelle der Kolloid-Gesellschaft in Kiel, Hardenbergstraße 16, Postscheckkonto Hamburg 50489. Der Sitz der Gesellschaft bleibt weiterhin Köln-Brück, Wiehler Straße 7.

Zur Vertiefung der freundschaftlich-kollegialen Beziehung zwischen der Gesellschaft Deutscher Chemiker und der Kolloid-Gesellschaft hat der Vorstand der G. D. Ch. auf der Kölner Tagung den Beschluß gefaßt, ein Vorstandsmitglied der Kolloid-Gesellschaft als ständiges Mitglied in den Vorstandsrat der G. D. Ch. zu berufen. Der Vorstand der Kolloid-Gesellschaft hat ihren Vorsitzenden, Prof. Dr. H. Erbring, Köln, für dieses Amt vorgeschlagen.

Die Bunsen-Gesellschaft wird ihre 51. Hauptversammlung in Lindau am Bodensee über das Thema: „Photochemie und Photographie" in der Zeit vom 22. bis zum 25. Mai 1952 abhalten.

Die Hauptversammlung der Textil-Chemiker und Coloristen findet vom 1.—4. Mai 1952 in Bad Neuenahr statt.

Vom 11.—16. Mai 1952 soll ein Internationaler Keramischer Kongreß in Paris stattfinden.

Die Dechema (Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen) hält ihre Hauptversammlung vom 18.—25. Mai 1952 in Frankfurt/Main ab, verbunden mit der Achema-X-Ausstellung für chemisches Apparatewesen. Die Gesellschaft Deutscher Chemiker veranstaltet zu gleicher Zeit eine Festsitzung mit Jahresmitgliederversammlung am 21. Mai 1952 in Frankfurt/Main.

Die Faraday-Society hält vom 6.–8. August 1952 in Cambridge eine Diskussions-Tagung über das Thema: „Physikalische Chemie der Proteine". Anmeldungen an das Sekretariat: London WC 1, 6 Grays Inn Square.

In der zweiten Hälfte des September veranstaltet die Gesellschaft Deutscher Chemiker eine Tagung der Chemie-Dozenten; der Tagungsort wird noch bestimmt.

Vom 11. bis zum 15. September findet eine Hauptversammlung der Gesellschaft Deutscher Metallhütten- und Bergleute in Freiburg im Breisgau statt.

Vom 23. bis 27. September tagt die Hauptversammlung der Deutschen Keramischen Gesellschaft in Goslar.

Personalnachrichten

Prof. Dr. A. Dietzel wurde zum Direktor des Max-Plank-Institutes für Silikatforschung in Würzburg ernannt.

Prof. Dr. Ing. E. Elöd, Direktor des Staatlichen Instituts für Textilchemie in Badenweiler, wurde vom Bundespräsidenten das große Verdienstkreuz des Verdienstordens verliehen.

Prof. Dr. H. Erbring, Köln, weilte auf Einladung der wissenschaftlichen Akademien Jugoslaviens, sowie der Gesellschaft serbischer Chemiker zu Gastvorträgen an den Universitäten Ljubljana, Zagreb und Belgrad.

Prof. Dr. O. Gerngross, Direktor des Instituts für Technische Chemie an der Universität Ankara, vollendete am 26. Februar 1952 sein 70. Lebensjahr

Prof. Dr. L. Hock wurde mit der vertretungsweisen Leitung des Physikalisch-chemischen Institutes der Justus-Liebig-Hochschule Gießen anstelle des z. Z. erkrankten Prof. Dr. K. Neumann beauftragt.

Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die KOLLOID-ZEITSCHRIFT zum Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung

Prof. Dr. R. Juza hat den Ruf als Ordinarius und Direktor des Instituts für anorganische Chemie an der Universität Kiel angenommen.

Prof. Dr. F. H. Müller übernahm vertretungsweise nach Weggang von Prof. Dr. W. Jost an das Eduard-Zintl-Institut der Technischen Hochschule Darmstadt die Leitung des Physikalisch-chemischen Institutes der Universität Marburg/Lahn.

Prof. Dr. W. Scheele wurde zum Direktor des Kautschuk-Instituts der Technischen Hochschule Hannover ernannt.

Der Inhaber der Leonard-Medaille der Kolloid-Gesellschaft Prof. Dr. L. Ubbelohde, ord. Professor für techn. Chemie an der Technischen Hochschule Berlin, em., z. Z. Düsseldorf, feierte kürzlich seinen 75. Geburtstag. Er ist zum lebenslänglichen Honorary Fellow des Institute of Petroleum in London ernannt worden. Seit 1932 war er Honorary Member dieses Institutes.

Durch Erlaß des Badischen Ministeriums des Kultus und Unterrichts vom 3. 11. 1951 hat das Forschungsinstitut für makromolekulare Chemie, Freiburg im Breisgau, Lugo-Straße 14 die Bezeichnung erhalten: Staatliches Forschungsinstitut für makromolekulare Chemie.

Adressenänderungen

Prof. Dr. U. Hofmann, jetzt Darmstadt, Eduard-Zintl-Institut für anorganische und physikalische Chemie der Technischen Hochschule.

Prof. Dr. Naoyaso Sata, jetzt Direktor des Siomi Institute for Chemical und Physical Research, Dozima-Hamadori 3/1, Hukusima-Ku, Osaka/Japan.

Neuanmeldungen

1. Heinr. Auer, Mühlenwerke KG. a. A.
   Köln-Deutz
   Industriehafen
2. Dehydag, Deutsche Hydrierwerke AG,
   Düsseldorf
   Henkelstraße 67
3. Prof. Dr. H. Deuel, Vorstand des Agrikulturchemischen Instituts der E. T. H.
   Zürich
   Universitätsstraße 2
4. Deutsche Dunlop Gummi Compagnie AG,
   vertreten durch den Chefchemiker
   Herrn Dr. Grähling
   Hanau am Main
5. Ernst Leitz, G. m. b. H.
   Optische Werke
   Wetzlar
6. E. Merck,
   Chemische Fabrik
   Darmstadt
7. Carl Schleicher & Schüll
   Dassel, Kreis Einbeck
8. Tornescher Hefe Gesellschaft m. b. H.
   Hamburg 1
   Rathaus – Markt 4
   vertreten durch Herrn Dr. Karsch. Tornesch

Anfang Mai erscheint:

XV. Verhandlungsbericht der Kolloid-Gesellschaft

Kolloid-Tagung Köln 1951

Sonder-Ausgabe der Kolloid-Zeitschrift, Band 126

Herausgegeben
von Prof. Dr. Hans Erbring
Vorsitzender der Kolloid-Gesellschaft Köln/Rhein

Der Band enthält sämtliche in der „Kolloid-Zeitschrift" veröffentlichten Referate, angemeldeten Vorträge und Diskussionen der 15. Hauptversammlung (2. Nachkriegstagung) der Kolloid-Gesellschaft in Köln am 29. und 30. September 1951.

Umfang etwa 208 Seiten, 162 Abbildungen. Preis etwa DM 24,–

Die organischen Fluorverbindungen in ihrer Bedeutung für die Technik

Von Prof. Dr. **Günther Schiemann**

Direktor des Instituts für Technische Chemie der Universität Istanbul
a. o. Prof. an der T. H. Hannover

(Technische Fortschrittsberichte Band 52)

VIII, 221 Seiten mit 8 Abbildungen, 1951, Brosch.: DM 24,—, Ganzl.: DM 26,—

Für den Chemiker oder Techniker, dessen Arbeiten das Gebiet organischer Fluorverbindungen berühren, wird das Buch unentbehrlich sein, da u. W. eine Zusammenfassung über dieses Material zum ersten Mal geschaffen wurde.

Farbe & Lack

Langjährige eigene Beschäftigung mit organischen Fluorverbindungen und eine genaue Kenntnis, insbesondere auch der neuesten Veröffentlichungen und Patente auf diesem Gebiet, ermöglichen es dem Verfasser, eine übersichtliche Darstellung des umfangreichen Gebietes zu geben.

Zeitschrift für Naturforschung

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

Praktikum der Kolloidchemie als Einführung in die Arbeitsmethoden

Von **Prof. Dr. Heinrich Thiele** (Kiel)

XII, 227 Seiten mit 112 Abb., 1950 – Preis brosch. DM 16,—, geb. DM 18,—

Hauptabschnitte des Buches: Darstellung — Dialyse — Ultrafiltration — Flockung — Sensibilisierung und Schutzwirkung — Peptisation — Auflösung — Emulsionen — Aerosole — Adsorption — Chromatographische Adsorption — Ionenaustausch — Färben und Gerben — Reaktionen an Grenzflächen — Optische Eigenschaften, Ultramikroskopie — Optische Anisotropie — Elektrisches Verhalten — Oberflächenspannung — Oberflächenfilme — Schäume — Flotation — Viskosität — Taktosole, Thixotropie, Rheopexie, Spinnbarkeit, Klebwirkung, Plastizität und Dilatanz — Quellung — Ionotropie — Gele und Gallerten — Reaktionen in Gallerten Koazervation und Synaerese — Trennung von Dispersoiden — Kolloidanalyse — Leitfähigkeitstitration und Elektrotitration — Mizellarstruktur — Anhang, Namens- und Sachregister

In diesem Buch ist eine Fülle von neuen erprobten kolloidchemischen Versuchen dargeboten, so daß dem Studierenden nicht eindrucksvoller gezeigt werden kann, wie umfassend, vielfältig und entwicklungsfähig die Kolloidchemie, dieses angewandte Sondergebiet der physikalischen Chemie, ist. — Äußerst wertvoll sind die zahlreichen Literaturangaben sowie die Würdigung alter Erfahrungen und Erkenntnisse neben den neuen. Nicht nur den Studierenden, auch dem Meister im Fach, dem angewandten Chemiker und Physiker, dem Pharmakologen, Biologen und Mediziner, dem Wasserfachmann und Keramiker wird das Buch zahlreiche Anregungen geben können, so viel ist darin mit Fleiß und ordnendem, kritischem Sinn zusammengetragen worden.

Pharmazeutische Zentralhalle

VERLAG DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

MAY 9 1952

Elektrophorese-Apparaturen

MAKRO- u. MIKRO-Ausführung,
Papier-Eletrophorese
für Analysen und für präparative Arbeiten

Dr. Ing. Peter Leis K.-G., Freiburg i. Br. Schubertstr. 4

Die Glaselektrode und ihre Anwendungen

Von **Dr. Ludwig Kratz** (Landshut)

XII, 377 Seiten mit 77 Abb. und 20 Tabellen (1950) — Preis brosch. DM 41,50 geb. DM 44,—
(Wissenschaftliche Forschungsberichte Band 59)

Hauptkapitel des Buches: Einführung — Grundlagen und Methoden der P_H-Messung mit der Glaselektrode — Anwendungen der Glaselektrode zur P_H-Bestimmung, P_H-Titration und als Bezugselektrode bei P_H-Untersuchungen

I have found this a fascinating book, full of much new information on the glass electrode, full of interesting comments regarding glass electrode in „der Amerikanischen Literatur" and regarding techniques followed „in angelsächsischen Ländern", full of details of German methods and attitudes and complete with an extensive and exhaustive bibliography. Kratz's book is a "must" for those glas electrode workers who wish to know the latest and best details of glass electrode methods and applications.

Journal of the American Oil Chemist's Society

Das Buch des bekannten Elektroden-Fachmannes und wissenschaftlichen Mitarbeiters im Jenaer Glaswerk Schott & Gen., Landshut, gibt eine erschöpfende Darstellung aller Fragen, welche bei P_H-Messungen mit der Glaselektrode auftreten können.

Z. f. Lebensmitteluntersuchung und -forschung

Das Buch, das als Ergebnis lanjähriger ständiger Berührung mit der Praxis entstand, wird sowohl der wissenschaftlichen als auch der technischen Fragestellung in gleicher Weise gerecht. — Besonders wertvoll ist das reichhaltige Literaturverzeichnis, welches bis ins Jahr 1875 zurückreicht und eine lückenlose Information über die Entwicklung der Glaselektrode ermöglicht. Für jedes wissenschaftliche Laboratorium und technischen Betrieb bietet das Buch unschätzbare Dienste.

Melliand Textilberichte

VERLAG DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT